



РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ОХНМ РАН



ИНХС РАН



ИФОХ НАН



XVI Международная научная конференция

Мембраны -2025

Сборник тезисов



15 - 20 сентября 2025 г.
г. Минск, Беларусь

Федеральное
государственное бюджетное
учреждение науки
Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В.Топчиева
Российской академии наук

Государственное научное
учреждение «Институт физико-
органической химии Национальной
академии наук Беларуси»

МЕМБРАНЫ-2025
XVI МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

15-20 сентября 2025 г.

г. Минск, Республика Беларусь

Минск
2025

УДК 66.081
ББК 24
М49

МЕМБРАНЫ-2025. XVI Международная научная конференция:
тезисы докладов. – М.: Издательский центр БГУ, 2025 – 354 с.

ISBN 978-5-6052873-6-0

В настоящем сборнике представлены тезисы докладов участников XVI Международной научной конференции Мембраны-2025. Доклады посвящены научным и научно-практическим аспектам современной мембранной технологии, в том числе поднимаются проблемы получения новых мембранных материалов, мембран, решению задач фильтрации жидких и газовых сред с точки зрения теории и практики.

Предназначено для студентов, аспирантов, научных сотрудников и инженеров-технологов широкого круга специальностей, интересы которых связаны с мембранной технологией.

УДК 66.081
ББК 24

ISBN 978-5-6052873-6-0

©ИНХС РАН, 2025
©ИФОХ НАН, 2025

ОРГАНИЗАТОРЫ



РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ОХНМ РАН



ИНХС РАН



ИФОХ НАН Беларуси

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО
НЕФТЕХИМИИ
МЕЖДУНАРОДНОЙ
АССОЦИАЦИИ
АКАДЕМИЙ НАУК**

СПОНСОРЫ



ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатель оргкомитета

Бильдюкевич А.В., академик НАН Беларуси, ИФОХ НАН Беларуси

Сопредседатели

Агабеков В.Е., академик НАН Беларуси, ИХНМ НАН Беларуси
Максимов А.Л., академик РАН, ИНХС РАН

Члены организационного комитета:

Баженов С.Д., к.х.н., ИНХС РАН

Бобрешова О.В., проф., ВГУ

Воротынцев И.В., проф., РХТУ им. Д.И. Менделеева

Дзюбенко В.Г., к.т.н., АО РМ Нанотех

Заболоцкий В.И., проф., КубГУ

Каграманов Г.Г., проф., РХТУ им. Д.И. Менделеева

Крашенинников Е.Г., к.ф.-м.н., НПК «ГРАСИС»

Лукашин А.В., чл.-корр. РАН, ФНМ МГУ

Медведев Д.А., д.х.н., ИВЭ УрО РАН

Невар Т.Н., к.х.н., ИФОХ НАН Беларуси

Пантелеев А.А., проф., АО «НПК Медиана-фильтр»

Пенькова А.В., д.х.н., СПбГУ

Пономарев И.И., д.х.н., ИНЭОС РАН

Праценко С.А., к.х.н., ИФОХ НАН Беларуси

Труханов А.В., д.ф.-м.н., НАН Беларуси

Шалыгин М.Г., к.х.н., ИНХС РАН

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Председатель программного комитета

Ярославцев А.Б., академик РАН, ИОНХ РАН, ИНХС РАН

Зам. председателя:

Волков А.В., д.х.н., ИНХС РАН

Члены программного комитета:

Алентьев А.Ю., проф., ИНХС РАН

Апель П.Ю., проф., ОИЯИ

Васильева В.И., проф., ВГУ

Волков В.В., проф., ИНХС РАН

Воротынцев В.М., проф., НГТУ им. Р.Е. Алексеева

Иванец А.И., чл.-корр. НАН Беларуси, ИОНХ НАН Беларуси

Kabay N., prof., Ege university, Turkey

Кожевников В.Л., академик РАН, ИХТТ УрО РАН

Музафаров А.М., академик РАН, ИНЭОС РАН

Немудрый А.П., чл.-корр. РАН, ИХТТМ СО РАН

Никоненко В.В., проф., КубГУ

Новак Л. МЕГА, Чехия

Плиско Т.В., д.х.н., ИФОХ НАН Беларуси

Рыжков И.И., д.ф.-м.н., ИВМ СО РАН

Sabu T., prof., Mahatma Gandhi University, India

Тепляков В.В., проф., ИНХС РАН

Xu T., University of Science and Technology of China, China

Филиппов А.Н., проф., РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина

Секретариат

Бурть Е.С., к.х.н., ИФОХ НАН Беларуси

Глевицкая Т.А., к.х.н., ИФОХ НАН Беларуси

Дерябкина Ю.С., ИНХС РАН

Грушевенко Е.А., к.х.н., ИНХС РАН

Коваленко М.Н., ИФОХ НАН Беларуси

Паренаго Л.А., ИНХС РАН

Петрова И.В., к.х.н., ИНХС РАН

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ



МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В БЕЛАРУСИ

А.В. Бильдюкевич

ГНУ «Институт физико-органической химии НАН Беларуси», г. Минск

Основные направления деятельности Института физико-органической химии НАН Беларуси в области мембранных технологий включают:

- теоретическое и экспериментальное изучение процессов, протекающих при мембранном разделении;
- выработка рекомендаций по синтезу и использованию различных мембранных материалов, включая как структурный, так и физико-химический аспекты;
- разработка методов получения мембран, отвечающих этим рекомендациям;
- создание на этой основе аппаратного оформления и технологических процессов мембранного разделения.

Проведен комплекс научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ, в результате которых организовано опытно-промышленное производство 18 марок плоских ультрафильтрационных мембран на армирующей подложке (товарный знак «Мифил») мощностью до 20 тыс. м² в год. Мембраны выпускаются на основе следующих полимеров: ацетата и регенерированной целлюлозы (АЦ и РЦ), сополимеров акрилонитрила (ПАН), ароматического полиамида (ПА), полиэфирсульфона (ПЭС) и полисульфона (ПС). Организовано опытно-промышленное производство 4 марок полиамидных микрофильтрационных мембран на армирующей подложке с размерами пор 0,1-0,45 мкм.

На основе указанной элементной базы созданы мембранные процессы осветления, стерилизации и концентрирования растворов биологически активных веществ, переработки молочных продуктов, осветления плодово-ягодных соков и вин, водоподготовки и очистки сточных вод. Так, в 2024 году по заказу ИООО «ВЕЛПАК-Кобрин» разработана и изготовлена контейнерная станция мембранной очистки производственных сточных вод от красителя (рис.1). Разработанная технология позволяет проводить очистку сточных вод от красителей и других загрязняющих веществ до уровня ниже ПДК. Технология практически безотходна: ультрафильтрат можно использовать в оборотном техническом водоснабжении, а концентрат - для разбавления исходного красителя.

Разработаны способы получения нескольких марок капиллярных мембран, различающихся значениями номинального молекулярно-массового предела отсека и внутренним диаметром капилляра (от 0,8 до 1,5 мм). Разработанные половолоконные

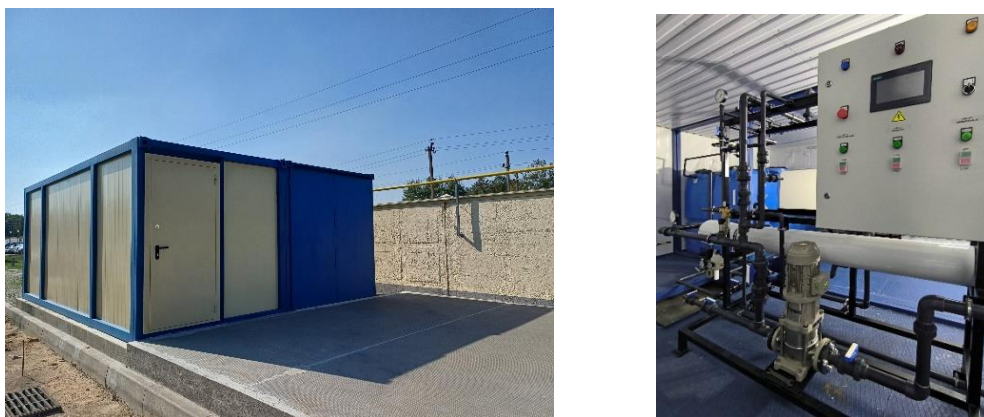


Рисунок 1. Контейнерная станция мембранной очистки сточных вод от красителя

мембраны на основе ПС, ПЭС, ПАН с различным НММП (10, 20, 50, 100 и 300 кДа) представляют собой полое волокно с толщиной стенки 0,22-0,28 мм и внутренним диаметром 0,7-1,1 мм и имеют тип фильтрации «изнутри-наружу».

На основе разработанных одноканальных мембран создан головной образец промышленной установки очистки воды из поверхностных водоисточников. Разработанные установки поставлены на Осиповичскую мини-ТЭЦ, Мини-ТЭЦ «Восточная», г. Витебск и Гомельскую ТЭЦ-1.

На основе ПЭС и ПАН получены семиканальные половолоконные мембраны (внутренний диаметр канала – 0,7-0,9 мм, внешний диаметр волокна – 3,3-3,4 мм), которые характеризуются высокой механической прочностью и устойчивостью к гидравлическому удару. Разработана технология изготовления половолоконных мембранных модулей на основе многоканальных мембран с эффективной площадью фильтрации 4-50 м².

Разработана безреагентная технология нанофильтрационной очистки воды из поверхностных водоисточников и изготовлена опытная установка производительностью до 20 м³/ч (рис. 2). В качестве объекта испытаний установки Министерством энергетики Республики Беларусь определен филиал «Полоцкая ТЭЦ» РУП «Витебскэнерго». Отличительной особенностью используемого источника воды (река Полота) являются – высокое содержание органических веществ естественного природного происхождения (ХПК_{Cr} до 65 мгО/дм³). По результатам приемочных испытаний установлено, что качество очищенной воды соответствует требованиям «Правил технической эксплуатации электрических станций и сетей» (далее – ПТЭ) для подпитки тепловых сетей. Вода, полученная после обработки фильтрата установки нанофильтрации на натриевом катионитовом фильтре второй ступени соответствует требованиям ПТЭ по качеству питательной воды паровых котлов, установленных на филиале «Полоцкая ТЭЦ» РУП «Витебскэнерго».



Рисунок 2. Установка нанофильтрации для очистки речной воды на «Полоцкой ТЭЦ»

Разработана технология получения армированных полуволоконных мембран с типом фильтрации «снаружи-внутри» на основе различных полимерных материалов (ПЭС, ПАН и АЦ) и изготовлены лабораторные погружные мембранные ультрафильтрационные модули на их основе.

Проведены исследования разработанных мембранных модулей в процессе ультрафильтрации циркуляционного активного ила с влажностью 99% и зольностью 23% (источник - очистные сооружения УП «Минскводоканал») при различных режимах (время фильтрации, трансмембранное давление, интенсивность аэрации, степень концентрирования). Установлено, что при постоянной концентрации циркуляционного активного ила приведенная производительность мембран в стационарном режиме составляет 40 ± 2 л/м²ч·атм для мембран из ПЭС и 20 ± 2 л/м²ч·атм для мембран из ПАН и АЦ. Степень восстановления потока (FRR) разработанных погружных мембранных модулей после ультрафильтрации активного ила достаточно высока и составляет 75-96% в зависимости от номинального молекулярно-массового предела отсека и материала мембраны. Разработанные погружные мембранные модули перспективны для использования в аэротенках на водоочистных сооружениях для извлечения чистой воды из смеси сточных вод и активного ила.

Исследование очистки колодезной воды с использованием погружных мембранных модулей на основе ПАН и АЦ показали высокую эффективность в процессе водоочистки и устойчивость к загрязнению.

Накопленный научно-практический опыт Института физико-органической химии НАН Беларуси в области производства мембран, мембранных модулей, установок и применения мембранных технологий создает предпосылки для плодотворного сотрудничества в области внедрения мембранных технологий на предприятиях теплоэнергетики, химической, фармацевтической, пищевой и биотехнологической отраслей промышленности.

МЕМБРАНЫ НА ПУТИ РАЗВИТИЯ СОВРЕМЕННОЙ ЭНЕРГЕТИКИ И ИНДУСТРИИ

А.Б. Ярославцев

¹ *Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН, Москва*

² *АО ТВЭЛ, Москва*

Одной из основных движущих сил развития современного общества становится борьба за улучшение экологической ситуации. Это отражается в стремлении к декарбонизации экономики и повседневной жизни. В частности, неуклонно растет доля энергии, производимой с использованием возобновляемых источников – солнца, ветра и воды. Но в связи с периодичностью их действия необходимо использование накопителей энергии, таких как металл-ионные аккумуляторы и водородный цикл [1]. Значительная часть оксидов углерода, азота, серы и продуктов неполного сгорания топлива в атмосферу крупных городов выбрасывается двигателями автомобилей и общественного транспорта. Это привело к быстрому развитию электротранспортных средств, использующих литий-ионные аккумуляторы, а также автомобилей с гибридным энергоснабжением. В этой связи в 2025 и 2025 годах ГК «Росатом» будут построены две гигафабрики для изготовления литий-ионных аккумуляторов в России с начальным объемом производства по 4 ГВт/ч для использования в автотранспортных средствах и в большой энергетике. В течение первого года производство будет обеспечиваться с использованием импортных материалов, а в последующие годы планируется переход на отечественные материалы. Для этого ООО «Рэнера» не только создает свои исследовательские центры, но и планирует научное сотрудничество с российскими научными организациями.

Основными тенденциями развития литий-ионных аккумуляторов являются повышение энергоемкости и стабильности работы аккумуляторов. Одним из наиболее реалистичных путей развития можно рассматривать возвращение к анодам из металлического лития, стабильная работа которых в стандартных системах невозможна из-за взаимодействия с жидким электролитом и прорастания дендритов, приводящих к короткому замыканию и возгоранию. Поэтому исследователями активно разрабатываются так называемые полностью твердотельные литиевые аккумуляторы [2]. Среди них доминируют полимерные электролиты, к преимуществам которых можно отнести униполярную ионную проводимость и хороший контакт с электродными материалами. Первыми представителями таковых стали полимеры, содержащие электроотрицательные атомы кислорода или азота, содержащие растворенные в них соли лития с крупными анионами. Вторыми являются типичные ионообменные

мембраны, переведенные в литиевую форму. Поскольку ионообменные мембраны в безводном состоянии характеризуются низкой проводимостью, их обычно сольватируют апротонными растворителями [3]. Накопители большой мощности для стационарных применений в скором будущем будут основываться на натриевых аккумуляторах, поскольку запасы этого металла в земной коре на три порядка больше.

В конце двадцатых годов XXI века в ряде стран были приняты программы развития водородной энергетики. В рамках российской программы существенное внимание отводится получению водорода и электрохимическим технологиям. Важными составляющими этой программы должны стать получение высокочистого водорода [4], а также создание электролизеров и топливных элементов, основой работы которых являются ионпроводящие мембраны. Около 90% мировых продаж в настоящее время принадлежит топливным элементам на основе протонообменных мембран, среди которых доминируют перфторированные мембраны типа Nafion или их аналоги, в том числе с укороченной боковой цепочкой [5]. В то же время ведутся поисковые работы, связанные с синтезом альтернативных типов мембран, в том числе с использованием прививочной полимеризации [6]. Такие мембраны за счет отсутствия вторичной пористости могут характеризоваться повышенной проводимостью и селективностью, по сравнению с гетерогенными мембранами достаточно близкого состава.

Очевидно, что подобные мембраны с высокой селективностью также востребованы в водоочистке, в частности, с использованием электродиализа. В связи с необходимостью извлечения ценных компонентов из промышленных и сточных вод особенно остро ощущается необходимость в мембранах с повышенной селективностью к однозарядным ионам, среди которых особой популярностью в последние годы пользуются мембраны с модифицированной поверхностью [7,8]. В то же время высокой селективности к переносу однозарядных ионов удастся достичь и с использованием внедрения в матрицу мембран оксидных наночастиц [9], или создания матриц с ограниченным поровым пространством, например, на основе мембран из полибензимидазола, модифицированных катионами переходных металлов [10].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант 25-63-00033.

Литература:

1. Alent'ev A.Yu., Volkov A.V., Vorotyntsev I.V., Maksimov A.L., Yaroslavtsev A.B.// *Membr. Membr. Technol.* 2021. V. 3. P. 255.
2. Voropaeva D.Yu., Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B.// *Russ. Chem. Rev.* 2024. V. 93. RCR5126.
3. Voropaeva D.Y., Safronova E.Y., Novikova S.A., Yaroslavtsev A.B.// *Mendeleev Commun.* 2022. V. 32. P. 287.
4. Alentiev D.A., Bermeshev M.V., Volkov A.V., Petrova I.V., Yaroslavtsev A.B.// *Polymers* 2025. V. 17. 743.
5. Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B.// *Membr. Membr. Technol.* 2024, V.6, P.15.
6. Golubenko D.V., Yurova P.A., Desyatov A.V., Stenina I.A., Kosarev S.A., Yaroslavtsev A.B.// *Membr. Membr. Technol.* 2022. V.4, P.398.
7. Luo T., Abdu S., Wessling M.// *J. Memb. Sci.* 2018. V. 555, P. 429.
8. Stenina I., Golubenko D., Nikonenko, V., Yaroslavtsev A.// *Int. J. Mol. Sci.* 2020. V. 21. 5517.
9. Golubenko D.V., Manin A.D., Wu L., Xu T., Yaroslavtsev A.B.// *Desalination* 2024. V. 573. 117178.
10. Lysova A.A., Manin A.D., Golubenko D.V., Ponomarev I.I., Altynov V.A., Hilal N., Yaroslavtsev A.B.// *J. Membrane Sci.* 2025. V. 716. 123518

ОСОБЕННОСТИ РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ДВУОКИСЬ УГЛЕРОДА

Гулянский М.А., Крашенинников Е.Г., Кузьменко М.Е., Котенко А.А, Потехин С.В.,

Суслов А.В., Федотов А.А., Щавелев Д.А., Хакимов А.Р.

Научно – производственная компания «Грасис-Тех», г. Москва

Разделение газовых смесей, содержащих двуокись углерода, имеет две особенности, вызванные присутствием этого газа. Во-первых, двуокись углерода пластифицирует полимерные мембраны, во-вторых, охлаждает разделительный слой мембраны при расширении газа на разделительном слое мембраны.

Оба эффекта рассмотрены на примере полиимидных (PEI) волокон производства НПК «Грасис-Тех». На Рис. 1а, 1б показаны зависимости удельных проницаемостей от перепада давлений газов. Газы подаются в канал волокна.

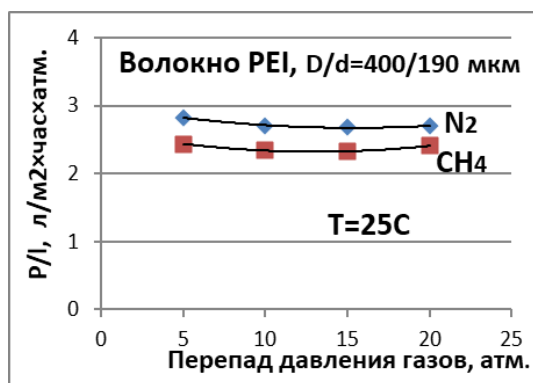


Рисунок 1а

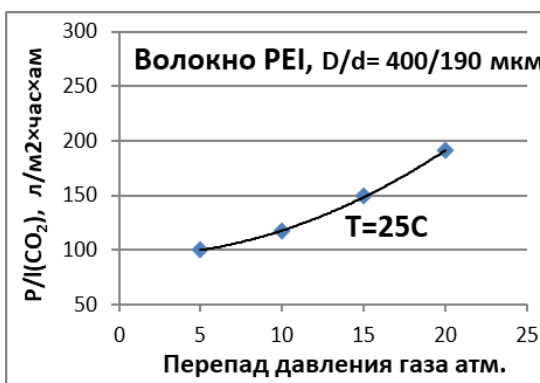


Рисунок 1б

Значения проницаемостей метана и азота остаются практически постоянными при всех перепадах давления газов. Проницаемость волокна по двуокиси углерода практически вдвое увеличивается при увеличении перепада давления CO₂ с $\Delta P=5$ атм., до $\Delta P=20$ атм.

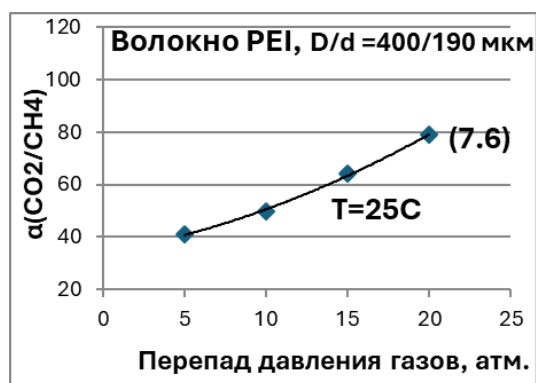


Рисунок 2а

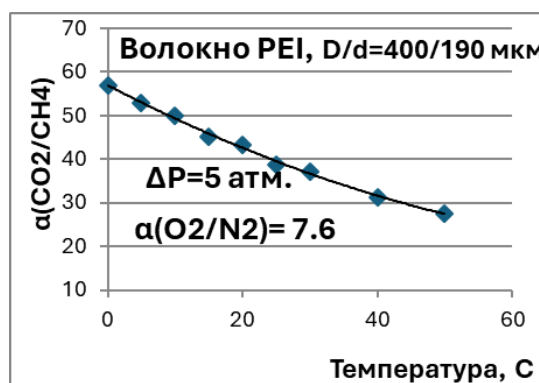


Рисунок 2б

Зависимость селективности волокон по чистым газам увеличивается с ростом давления (см. Рис.2а). Понятно, что рост значений селективности происходит за счет увеличения

проницаемости двуокиси углерода. Но при разделении газовых смесей, содержащих CO_2 ситуация обратная. А именно, с повышением парциального давления CO_2 в исходной смеси проницаемости волокон по азоту так же возрастают, что и приводит к уменьшению отношения CO_2/CH_4 . Таким образом, пластификация волокон приводит к увеличению проницаемости всех компонентов смеси при одновременном уменьшении значений селективностей по парам газов CO_2/CH_4 и CO_2/N_2 .

Эффективность процесса разделения можно повысить, если проводить разделение при пониженных температурах (см. Рис.2б). В мембранном модуле охлаждение газа происходит при расширении газа, одновременно с процессом разделения. При этом тонкий разделительный слой мембраны может охлаждаться намного больше, чем остальная часть мембраны.

Доказательства сильного охлаждения газа в мембранном модуле можно наблюдать при разделении промышленной смеси, содержащей в исходном составе около 40% двуокиси углерода. При подаче в модуль газа с температурой $T \approx 38.9^\circ\text{C}$ подготовленный газ охлаждался до $T = 13.8^\circ\text{C}$, а пермеатная часть модуля и пермеатные патрубки покрывался льдом при температуре окружающего модуль воздуха $T \approx 28^\circ\text{C}$. Перепад давления газов в модуле с $P = 32.8$ атм. в исходном газе до $P = 1.4$ атм. в пермеате.

Охлаждение разделительного слоя отдельного волокна легко продемонстрировать при измерении проницаемостей двуокиси углерода на лабораторном стенде (Табл.1).

Таблица 1

Тип волокна	Газ	Давление, атм.		$P/l(\text{CO}_2)$, л/м ² ×час×атм.	Т стенки, °C
		Внутри волокна	Снаружи волокна		
S2F	CO_2	3.99	10^{-2}	268	25
		4.03	10^{-2}	219	0
		4.00	1.0	318	25
		4.06	1.0	256	12.5
		4.12	1.0	238	10
		3.95	1.0	190	0

Волокно располагалось по оси цилиндрической трубки, стенки которой могли охлаждаться до $T = 0^\circ\text{C}$ и нагреваться до $T = 95^\circ\text{C}$. Трубка откачивалась форвакуумным насосом до $P = 10^{-2}$ атм. и в неё можно было напускать разные газы с давлением до 100 атм. В канал волокна подавался CO_2 при давлениях $P \approx 4$ атм. Измерялся поток газа через волокно.

В первых двух опытах внутри трубки поддерживался вакуум и теплообмены волокна со стенкой трубки, был затруднен. Измеренная проницаемость азота через волокно находилась на уровне $P/l(\text{CO}_2) = 268$ л/м²×час×атм. при высокой температуре стенки и $P/l(\text{CO}_2) = 219$ л/м²×час×атм. при температуре стенки $T = 0^\circ\text{C}$. Видно, что даже при низком давлении газа в

зазоре между волокном и азотом стенка оказывает влияние на температуру поверхности волокна.

В следующих опытах в ячейку напустили одну атмосферу двуокиси углерода. Теплообмен между волокном и стенкой ячейки улучшился. Проницаемость двуокиси углерода однозначно отслеживает температуру стенки. А именно, уменьшение температуры стенки влечет за собой понижение проницаемости волокна.

Если сравнить проницаемости при одинаковых температурах, но при разных давлениях, то отчетливо видна разница во влиянии температуры стенки. При $T=25^{\circ}\text{C}$ и низком давлении газа в зазоре $P/l(\text{CO}_2)=268 \text{ л/м}^2 \times \text{час} \times \text{атм.}$, а при той же температуре и атмосферном давлении газа $P/l(\text{CO}_2)=318 \text{ л/м}^2 \times \text{час} \times \text{атм.}$ Тепловой поток увеличился, волокно нагрелось и проницаемость возросла. Противоположная ситуация наблюдается при температуре стенки $T=0^{\circ}\text{C}$. Видно, что при атмосферном давлении газа между волокном и стенкой, волокно заметно охладилось. Его проницаемость $P/l(\text{CO}_2)=190 \text{ л/м}^2 \times \text{час} \times \text{атм.}$ заметно ниже в сравнении с первым опытом $P/l(\text{CO}_2)=219 \text{ л/м}^2 \times \text{час} \times \text{атм.}$ Сравнивая результаты четырёх опытов, можно утверждать, что при разделительный слой волокна имеет температуру ниже $T=23^{\circ}\text{C}$ и выше $T=0^{\circ}\text{C}$. Очень важно, что охлаждение волокна происходит даже при небольшом отношении давлений в областях высокого и низкого давлений мембраны.

В целом, при разделении смесей, содержащих двуокись углерода, охлаждение разделительного слоя может происходить даже при небольших парциальных давления и низких отношениях давлений CO_2 на мембране. Охлаждение поверхности волокна приводит к улучшению процесса разделения мембранных картриджей.

Все волокна, полученные в двухстадийных циклах: изготовление асимметричной мембраны с дополнительной заделкой пор имеют большой разброс в газоразделительных свойствах. На Рис 3а представлены значения проницаемостей волокон по метану в зависимости от перепада давления газа на волокне. Подача газов внутрь волокон.

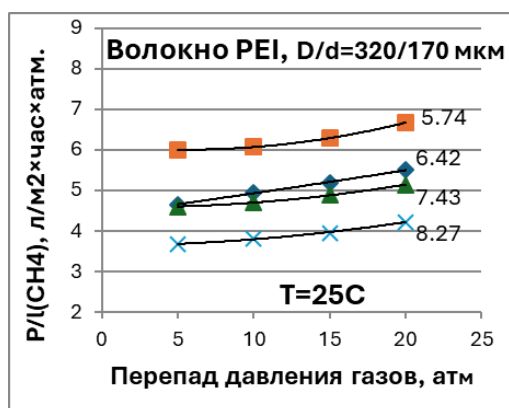


Рисунок 3а

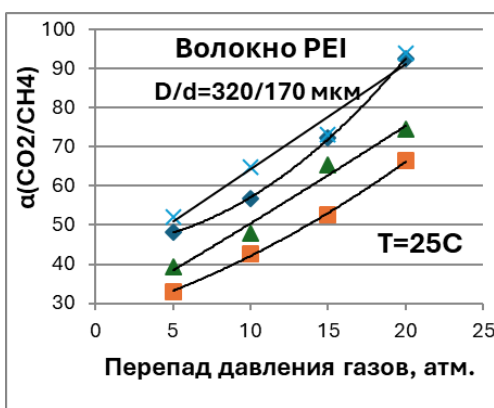


Рисунок 3б

Увеличение проницаемостей при увеличении перепада давления на волокне очень часто является следствием растяжения волокна и уменьшения толщины разделительного слоя. Волокна достаточно эластичны и после снятия давления возвращаются к своему исходному состоянию. Увеличивающиеся значения проницаемостей при увеличении перепада давления могут быть следствием небольшого количества дефектов в разделительном слое. Наличие дефектов влияет как на значения проницаемости, так и на селективные свойства волокон. Цифры на Рис. 3а показывают значения селективности каждого волокна по индивидуальным газам O_2/N_2 . Видно, что максимальная селективность наблюдается у волокон с минимальной проницаемостью метана.

Волокна с минимальной проницаемостью по CH_4 также обладают максимальными значениями селективности по CO_2/CH_4 . Приведенные зависимости селективностей от перепада давлений газов подтверждают очевидный факт, что максимальными значениями селективностей обладают бездефектные мембраны. Важно, что максимальные значения селективностей могут достигать значений $\alpha(CO_2/CH_4) \approx 95$ при $T=25^\circ C$ и $\Delta P=20$ атм.

Газоразделительные свойства волокон «Грасис-Тех» практически полностью идентичны свойствам полиимидных волокон CO-CO7FS компании Ube (Табл. 2).

Таблица 2.

Тип волокна	Р/л л/м ² *час*атм.				Селективности	
	N ₂	O ₂	CH ₄	CO ₂	O ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
«Грасис-Тех», D/d=320/170 мкм	5.0	38.0	4.2	400	7.6	95
CO-CO7FS, D/d=210/153 мкм	6.0	45.0	4.2	420	7.5	100

$\Delta P=20$ атм, $T=25^\circ C$.

Из волокон CO-CO7FS изготовлен микромодуль с площадью поверхности $S=0.027$ м². Модуль был исследован при разделении смеси $CH_4/CO_2/N_2=60/30/10$. Условия тестирования: давление исходной смеси 0.7 МПа, $T=23^\circ C$, доля отбора 31.6% (Табл. 3).

Таблица 3.

Микромодуль волокно CO-CO7FS	Р/л л/м ² *час*атм.			Селективность
	N ₂	CH ₄	CO ₂	CO ₂ /CH ₄
N= 100 шт, S=0.027 м ²	4.2	2.2	178	81.3

Понижение значений проницаемостей по всем газам N₂, CH₄, CO₂ и высокое значение селективности по CO₂/CH₄ при $\Delta P \approx 0.7$ МПа и $T \approx 23^\circ C$ свидетельствуют о значительном охлаждении мембраны в процессе разделения.

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ В ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ СИСТЕМАХ: ВЛИЯНИЕ НА СЕЛЕКТИВНЫЙ ПЕРЕНОС ИОНОВ И СКОРОСТЬ МАССОПЕРЕНОСА

В.В. Никоненко, А.В. Коваленко, К.В. Солонченко, В.Д. Рулева, А.Д. Горобченко

ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

В литературе сложилось мнение, что концентрационная поляризация (изменение концентрации компонентов раствора вблизи поверхности мембраны под действием внешних движущих сил) [1] всегда является нежелательным эффектом. Это явление вызывает рост сопротивления переносу и потерю селективности. В большинстве случаев это действительно так. В то же время существуют ситуации, когда рост концентрационной поляризации сопровождается увеличением селективности переноса ионов, а также ростом скорости переноса противоионов через ионообменную мембрану (ИОМ).

В данном сообщении рассматривается два примера.

1. Можно подобрать такие условия, при которых коэффициент селективной проницаемости ($P_{1/2}$) моновалентно-ионселективной ИОМ (состоящей из мембраны-подложки и тонкого селективного слоя) с ростом плотности тока проходит через максимум [2]. Возможное объяснение такой зависимости состоит в том, что с ростом плотности тока и, следовательно, концентрационной поляризации происходит смена лимитирующей стадии переноса [3]. При малых токах транспорт ионов контролируется толстой мембраной-подложкой. Однако при дальнейшем росте тока и по мере снижения концентрации у обедненной поверхности мембраны контроль переноса переходит к селективному слою, который создает значительный барьер для многозарядных противоионов. При этом плотность тока однозарядных противоионов достигает своего предельного значения, а $P_{1/2}$ своего максимума. Далее с ростом тока контроль переходит к обедненному диффузионному слою и селективность переноса теряется.

2. Экспериментально установлено, что увеличение концентрации в камере концентрирования электродиализной ячейки приводит к росту скорости переноса противоионов соли через анионообменные мембраны при достаточно высоком фиксированном скачке потенциала через мембрану. Предельная плотность тока (i_{lim}) возрастает на 20 – 30% при увеличении концентрации KCl в камере концентрирования с 0.02 М до 0.75 М, тогда как возросший при этом вклад переноса коионов в величину i_{lim} не превышает 6%. Причиной является влияние переноса коионов через мембрану на

интенсивность равновесной электроконвекции. В недавних теоретических работах Рубинштейна и Зальцмана установлено, что перенос коионов через ИОМ вызывает неустойчивость равновесной электроконвекции, что приводит к росту ее интенсивности и способность к интенсификации массообмена вблизи поверхности мембраны [4, 5].

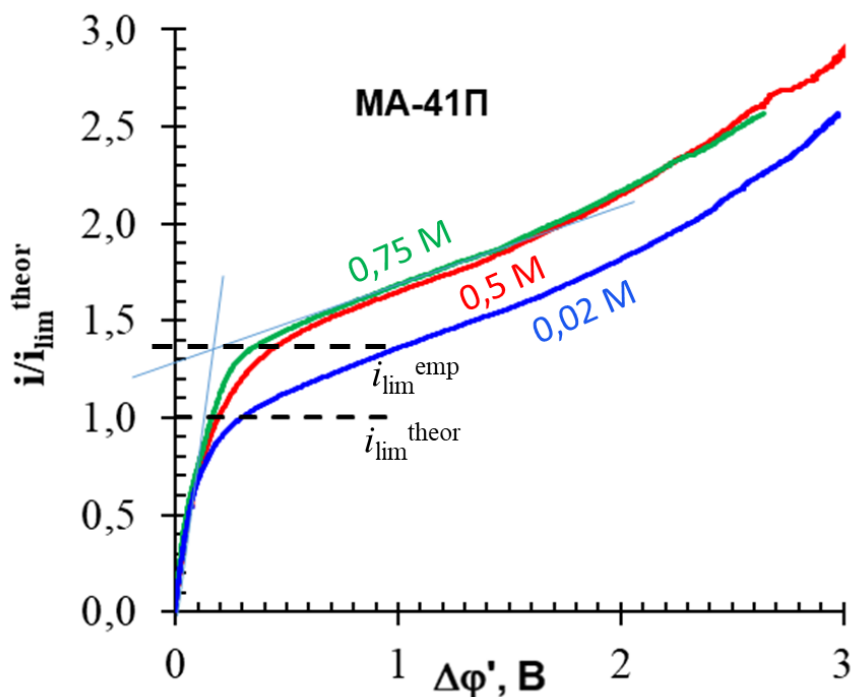


Рисунок 1. Вольтамперные характеристики мембраны МА-41П с разной концентрацией раствора КСl в камерах концентрирования (указана возле кривых) и одной и той же концентрацией КСl в камере обессоливания (0,02 моль/л). Пунктирные линии показывают теоретическую (i_{lim}^{theor}) и эмпирическую (i_{lim}^{emp}) плотность предельного тока, последняя показана только для концентрации 0,75 М.

Полученные результаты показывают, что в сложных мембранных системах (многослойные мембраны), в интенсивных токовых режимах поведение таких систем может быть нелинейным и достаточно трудно предсказуемым. Наши знания о мембранах по-прежнему ограничены; новые, еще не открытые явления могут существенно повысить эффективность применения мембранных процессов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект № 24-19-00648 (<https://rscf.ru/project/24-19-00648>).

Литература:

1. 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, С.81–106.
2. Golubenko D.V., Yaroslavtsev A.B. // J. Membrane Science. 2021. V. 635. P. 119466.
3. Gorobchenko A., Mareev S., Nikonenko V. // Int. J. Molecular Sciences. 2022. V. 23. №. 9. P. 4711.
4. Rubinstein I., Zaltzman B. // Physical Review Letters. 2015. V. 114. №. 11. P. 114502.
5. Abu-Rjal R., Prigozhin L., Rubinstein I., Zaltzman B. // Russ. J. Electrochemistry. 2017. V. 53. P. 903-918.

ФТОРПОЛИМЕРНЫЕ МЕМБРАНЫ В МУЛЬТИСЕНСОРНОМ АНАЛИЗЕ ДЛЯ ФАРМАЦИИ И МЕДИЦИНЫ

**А.В. Паршина¹, Е.Ю. Сафронова², П.А. Юрова², И.А. Стенина², Е.Д. Крыльский¹,
Ю.А. Ипполитов³, О.В. Бобрешова¹**

¹Воронежский государственный университет, Воронеж

*²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии
наук, Москва*

*³Воронежский государственный медицинский университет имени Н.Н. Бурденко
Министерства здравоохранения Российской Федерации, Воронеж*

Тренд на развитие сенсорных технологий для решения задач фармацевтического анализа и медицинской диагностики является на сегодняшний день одним из основных в мировой электро-аналитической химии. Это обусловлено тем, что электрохимические, и, в частности, потенциометрические сенсоры наилучшим образом отвечают таким требованиям, как малое время, простота и низкая стоимость анализа, а также портативность и возможность *on-site* анализа, в том числе с применением неинвазивных техник [1]. Использование хемотронических приемов для обработки откликов сенсоров существенно расширяет возможности потенциометрического анализа, позволяя извлекать из неселективных перекрывающихся аналитических сигналов важную качественную и количественную информацию. Благодаря этому становится возможным анализ реальных сред сложного состава с высокой точностью без усложнения экспериментальных процедур, т.е. без предварительного разделения компонентов пробы и привлечения дорогостоящего оборудования с более высоким разрешением [2]. Реализация мультисенсорного подхода, также как и создание селективных сенсоров, требует большого внимания к архитектуре устройств, составу и структуре электродоактивного материала.

Изучены возможности мультисенсорных систем, основанных на оценке потенциала Доннана (ПД), для решения различных задач при анализе фармацевтических и физиологических сред [3,4]. Основой для создания материалов ПД-сенсоров выступали перфторированные сульфированные мембраны [3,4]. Особенности микроструктуры таких мембран обеспечивают их превосходные проводящие и механические свойства, а амфифильная природа обуславливает биосовместимость и устойчивость к хемо- и биозагрязнению [5-7]. Их проводимость, сорбционные и электродоактивные свойства зависят от ряда факторов, совместное действие которых, однако, редко изучаются. Такими факторами являются структура и свойства самого полимера (длина боковой цепи, концентрация

функциональных групп), состав и условия обработки дисперсий при получении мембраны методом отливки, природа и концентрация допантов, вводимых в поры мембран [6-9]. Мембраны МФ-4СК, модифицированные методом окислительной полимеризации полианилином и обработанные в гидротермальных условиях, исследованы для количественного анализа препаратов на основе тетракаина и оксиметазолина, их определения в модельных растворах слюны человека [3], а также для определения маркеров рака ротовой полости (L-фенилананин, L-лейцин) в модельных растворах слюны человека. Мембраны Nafion и Aquivion, полученные из дисперсий в водно-спиртовых и апротонных растворителях, в том числе содержащие допанты с протонодонорными свойствами (наночастицы диоксидов кремния и титана, кислой соли цезия фосфорновольфрамовой гетерополикислоты), использованы для определения биомаркеров вирусных заболеваний (N-ацетил-L-метионина, L-карнитина и L-лизина) в растворах, имитирующих слюну и плазму крови человека [4]. Мембраны Nafion, модифицированные наночастицами диоксида кремния с фторированными и азотсодержащими углеводородными фрагментами на поверхности, изучены для классификационного анализа сыворотки крови крыс при моделировании болезни Паркинсона. Новые привитые мембраны на основе поливинилиденфторида и сульфированного полистирола разработаны для классификационного анализа ротовой жидкости при оценке кариесрезистентности зубной эмали у детей.

Литература:

1. *Lee J., Kim M. C., Soltis I., Lee S. H., Yeo W. H.* // *Advanced Sensor Research*. 2023. V. 2, N. 8. Art. N. 2200088.
2. *Belugina R., Karpushchenko E., Sleptsov A., Protoshchak V., Legin A., Kirsanov D.* // *Talanta*. 2021. V. 234. Art. N. 122696.
3. *Parshina A., Yelnikova A., Shimbareva V., Komogorova A., Yurova P., Stenina I., Bobreshova O., Yaroslavtsev A.* // *Journal of Chemometrics*. 2024. V. 38, N. 10. e3583.
4. *Parshina A.V., Safronova E.Yu., Novikova S.A., Stretton N., Yelnikova A., Zhuchkov T.R., Bobreshova O.V., Yaroslavtsev A.B.* // *Membranes*. 2023. V. 13, N. 8. Art. N. 701.
5. *Mohammadzadeh Kakhki R.* // *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*. 2024. V. 73, N. 17. P. 1470-1487.
6. *Asghar M. R., Xu Q.* // *Journal of Polymer Research*, 2024. V. 31, N. 5. P. 125.
7. *Song S., He H., Chai S., Li H.* // *Polymer*, 2024. V. 307. Art. N. 127241.
8. *Safronova E.Y., Voropaeva D.Y., Safronov D.V., Stretton N., Parshina A.V., Yaroslavtsev A.B.* // *Membranes*. 2023. V. 13, N. 1. Art. N. 13.

9. Voropaeva D., Safronova E., Novikova S., Yaroslavtsev A. // The Journal of Physical Chemistry C. 2024. V. 128, N. 10. P. 4143-4151.

РАЗДЕЛЕНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ИОННЫХ КРАСИТЕЛЕЙ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРО / БАРОМЕМБРАННОГО ПРОЦЕССА НА ОСНОВЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ МЕМБРАН

**И.И. Рыжков¹, И.А. Харченко^{1,2}, И.Р. Волкова^{1,3}, Е.В. Елсуфьев¹,
Е.В. Фоменко⁴, Г.В. Акимочкина⁴, Н.О. Ронжин¹, И.В. Петрова⁵, П.А. Сафронов⁵**

¹ *Институт вычислительного моделирования СО РАН, Красноярск*

² *Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск*

³ *Федеральный исследовательский центр КНЦ СО РАН, Красноярск*

⁴ *Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск*

⁵ *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

Наиболее распространенными технологиями для разделения, очистки и концентрирования растворов являются баромембранные процессы: микрофильтрация, ультрафильтрация, нанофильтрация и обратный осмос. Высокая селективность ультра- и нанофильтрационных мембран, как правило, достигается благодаря ситовому механизму разделения. Уменьшение размера пор приводит к повышению селективности мембраны, однако снижает ее проницаемость. При разделении растворов электролитов наряду с ситовым эффектом работает механизм доннановского исключения, когда наличие в селективном слое мембраны фиксированного заряда вызывает снижение концентрации ионов того же знака в порах и приводит к увеличению селективности. Это позволяет использовать мембраны с размером пор менее 10 нм для разделения растворов электролитов. Применение заряженных мембран дает существенное преимущество в проницаемости за счет большего размера пор при сохранении высокой селективности. Перспективным решением для таких мембран является использование электронного заряда, подаваемого на селективный слой. Для этого поверхность мембраны должна свободно проводить электрический ток, что делает возможным управление селективностью путем изменения потенциала поверхности [1].

Данная работа посвящена применению керамических ультрафильтрационных мембран с электропроводящим углеродным покрытием для разделения водных растворов ионных красителей с помощью электро / баромембранного процесса.

В качестве сырья для получения керамических мембран использовалась узкая фракция дисперсных микросфер (~10 мкм), полученных методом аэродинамического разделения из летучей золы. Подложки диаметром 25 мм и высотой 3 мм готовились методом холодного прессования при давлении 80 МПа с последующим отжигом в муфельной печи при температуре 1100 °С [2]. Затем на подложках методом вакуумной фильтрации формировался

селективный слой толщиной около 30 мкм с использованием нановолокон оксида алюминия диаметром 10–15 нм и алюмосиликатного связующего [3]. Электропроводность селективного слоя достигалась нанесением углерода на нановолокна методом химического осаждения из газовой фазы в проточном трубчатом реакторе при температуре 900 °С в течение 15 мин с использованием в качестве прекурсора этанола (0.5 мл/мин) и аргона (2000 мл/мин) в качестве газа-носителя. Средний размер пор селективного слоя составил около 33 нм и 26 нм до и после нанесения углерода соответственно согласно данным газо-жидкостной порометрии.

Фильтрационные эксперименты проводились на лабораторной установке тангенциальной фильтрации. В фильтрационной ячейке рабочим электродом служила мембрана, а противоэлектродом — титановая пластина. Разность потенциалов между двумя электродами создавалась с помощью потенциостата Р-20Х в потенциостатическом режиме. Зависимость расхода пермеата от времени регистрировалась с помощью весов, подключенных к компьютеру. В экспериментах использовался водный раствор красителя Бериллон II (739 Да, ионный заряд -4) с концентрацией 20 мг/л. Разность давлений составляла 5 бар, а разность потенциалов между мембраной и противоэлектродом варьировалась в диапазоне от +800 мВ до –800 мВ. Концентрация красителей в исходном растворе, ретентате и последовательных пробах пермеата определялась спектрофотометрическим методом.

Результаты экспериментов по фильтрации для красителя Бериллон II представлены на рис. 1. При отсутствии внешнего заряжения мембраны задержание в начале составляет 55%, но затем увеличивается до 79%. Поток пермеата уменьшается со временем с 450 до 250 л/м²ч·бар из-за адсорбции красителя на поверхность мембраны и соответствующего сужения пор. При приложении потенциала +800 мВ задержание на начальном этапе составляет 81%, а затем увеличивается до 94%. Снижение потока с 290 до 180 л/м²ч свидетельствует о том, что происходит электростатическая адсорбция отрицательно заряженного красителя на положительно заряженной поверхности. Наконец, в случае отрицательного заряда (–800 мВ) задержание составляет 95–96%, в то время как поток немного снижается с 216 до 186 л/м²ч. По-видимому, это связано с электростатическим отталкиванием красителя от поверхности мембраны, что частично уменьшает его адсорбцию.

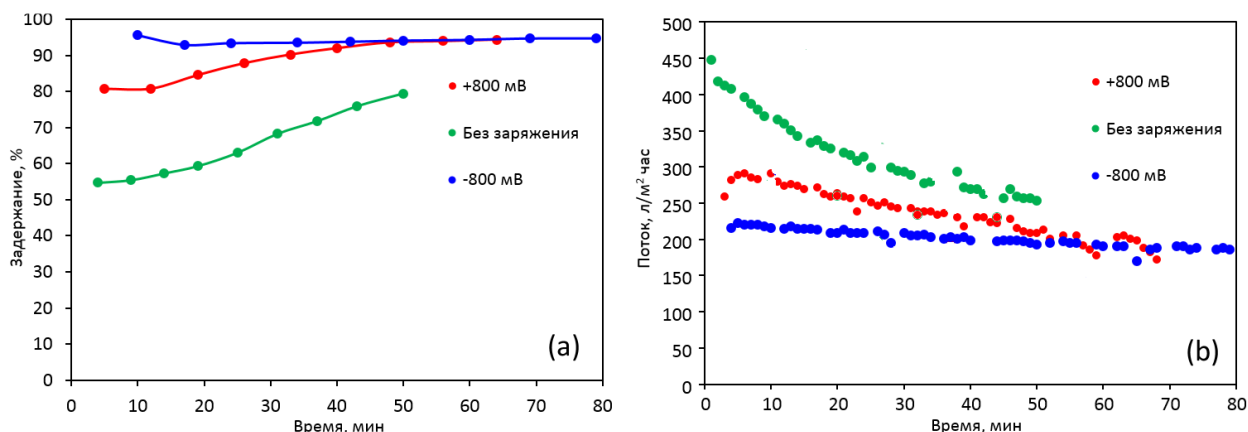


Рисунок 1. Зависимость задержания (а) и потока пермеата (б) от времени фильтрации водного раствора Бериллона II при различном заряде поверхности мембраны.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что электро / баромембранный процесс является перспективным методом селективного разделения/очистки молекулярных смесей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект 23-19-00269.

Литература

1. Zhang Z., Huang G., Li Y., Che X., Yao Y., Ren S., Li M., Wu Y., An C. // Chem. Eng. J., 2022, V. 427, 131987.
2. Fomenko E.V., Akimochkina G.V., Anshits A.G., Fadeeva N.P., Kharchenko I.A., Elsuf'ev E.V., Shabanova K.A., Maksimova A.A., Ryzhkov I.I. // Membr. Membr Techn., 2024, V. 6 (2), pp. 71–83.
3. Fadeeva N.P., Volkova I.R., Kharchenko I.A., Elsuf'ev E.V., Fomenko E.V., Akimochkina G.V., Afanasova K.A., Nemtsev I.V., Tarasova L.S., Yushkin A.A., Nebesskaya A.P., Prozorovich V.G., Ivanets A.I., Ryzhkov I.I. // Ceramics International, 2024, V. 50, pp. 52890–52903.

ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН

Н.А.Кононенко, С.А.Шкирская, И.В.Фалина

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Краснодар

Установление взаимосвязи между структурными и транспортными характеристиками мембран является фундаментальной проблемой мембранного материаловедения. Это особенно важно в случае модифицированных мембран, поскольку введение в полимерную матрицу компонентов органической или неорганической природы может приводить к появлению у мембраны новых функциональных свойств и изменению эксплуатационных характеристик из-за существенной реорганизации структуры транспортных каналов. Наиболее информативной структурной характеристикой для мембран является распределение пор по эффективным радиусам или энергиям связи воды. Поэтому целью данной работы являлось изучение пористой структуры модифицированных мембран и установление корреляции с их транспортными свойствами.

Объектами исследования являлись полимерные мембраны для электродиализа, мембранного электролиза, топливного элемента. В качестве модификаторов использовались инертные полимеры, электропроводящий полианилин, кислый фосфат циркония (КФЦ), гидратированный оксид кремния, нанодисперсная платина. Для получения порометрических кривых применен метод контактной эталонной порометрии (МЭКП), который признан IUPAC [1] и детально описан в [2] применительно к исследованию пористой структуры различных материалов. МЭКП позволяет получить интегральную кривую распределение жидкости по величинам энергии связи с материалом или кривую распределения объема пор по их радиусам в широком диапазоне (от 1 до 10^5 нм). К настоящему времени МЭКП был успешно использован для изучения распределения воды в гетерогенных ионообменных мембранах с разной природой и степенью сшивки полимерной матрицы, пористостью исходных ионообменных смол, природой фиксированных групп и противоионов, а также гомогенных перфторированных мембран, которые отличались влагосодержанием, обменной емкостью и наличием армировки [3, 4]. Из экспериментально полученных порометрических кривых для ионообменных мембран была определена максимальная пористость как суммарный объем воды в образце, рассчитана удельная площадь внутренней поверхности, расстояние между функциональными группами в предположении, что они равномерно распределены по объему мембраны. Расчетные формулы приведены в [3]. Кроме того, из порометрических кривых находилась доля так называемых гелевых микро- и мезопор пор в общем объеме пор

мембраны, качественно характеризующая селективность мембраны, а также объемная доля макропор в набухшей мембране, характеризующая гетерогенность образца. Условная граница между макро- и мезопорами проводилась при $r = 25$ нм [1]. Для оценки электротранспортных свойств мембран, дополняющих их структурные характеристики, использовался комплекс экспериментальных методик, описанных в [3].

Установлено, что объемное модифицирование перфторированных мембран неорганическими компонентами оказывает существенное влияние на распределение воды в их структуре. Так, модифицирование мембраны Нафийон 115 гидратированным оксидом кремния (5% по массе) сопровождается увеличением общей пористости, объема связанной воды и площади внутренней удельной поверхности. При этом отмечено существенное увеличение влагоемкости мембраны, возрастание ее электропроводности и электроосмотической проницаемости при сохранении достаточно высокой селективности. При исследовании мембраны МФ-4СК с поверхностным слоем, модифицированным нанодисперсной платиной, показано, что ее порометрическая кривая практически не изменяется. В то же время обнаружено существенное изменение морфологии поверхности мембраны после синтеза на ее поверхности полианилина. При этом на порометрической кривой появляется пик в области радиусов пор порядка 10^4 нм, соответствующий слабосвязанной воде, которая в первую очередь удаляется при высушивании мембраны.

Комплекс исследований выполнен с мембранами МФ-4СК, содержащими КФЦ (от 2% до 10% по массе), который является одним из наиболее перспективных модификаторов для мембран, используемых в топливных элементах. Показано влияние метода введения КФЦ в мембрану не только на морфологию неорганической фазы внутри перфторированной мембраны, но также на распределение воды в ее структуре. Из данных МЭКП обнаружено увеличение объема связанной воды после введения в мембрану КФЦ. При этом отмечен немонотонный характер изменения как структурных, так и транспортных характеристик мембран от содержания в них КФЦ, связанный с преобладанием либо эффекта вытеснения внутреннего раствора, либо расклинивающего эффекта.

Изучена серия мембран МФ-4СК с варьируемым содержанием инертного фторопласта Ф-26 (сополимер винилиденфторида с гексафторпропиленом), введенного в состав мембраны МФ-4СК для повышения ее деградационной устойчивости при работе в водородно-воздушном топливном элементе. Установлено, что с увеличением массовой доли Ф-26 в образце от 10% до 40% уменьшаются максимальная пористость, удельная площадь внутренней поверхности, расстояние между функциональными группами, а также объемная доля макропор в набухшей мембране. Наиболее существенные изменения в структуре мембраны происходят при

введении Ф-26 свыше 20%. Отмеченные изменения структурных характеристик мембран сопровождаются снижением их обменной емкости и электротранспортных характеристик: удельной электропроводности и диффузионной проницаемости.

Выявленные закономерности в изменении характеристик пористой структуры полимерных мембран в зависимости от природы модификатора и способа его введения в мембрану позволяют выбрать объекты и условия их модифицирования для успешного применения в конкретных мембранных процессах.

Литература:

1. Rouquerol J., Baron G., Denoyel R., et al. // Pure and Applied Chem. 2012. V. 84. P. 107.
2. Volfkovich Yu.M., Filippov A.N., Bagotsky V.S. Structural properties of porous materials and powders used in different fields of science and technology, Springer-Verlag. 2014.
3. Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A., Gnusin N.P. //Advances Colloid Interface Sci. 2008. V.139. P.3.
4. Kononenko N.A., Fomenko M.A., Volfkovich Yu.M. // Advances Colloid Interface Sci. 2015. V.222. P. 425.

SYNTHESIS AND SURFACE MORPHOLOGY OF ION EXCHANGE MEMBRANE BASED ON POLYANILINE AND DINITROCELLULOSE

Y.Sh.Bozorov¹, Kh.Kh.Turaev¹, T.V.Plisko², T.A.Hliavitskaya², R.V.Alikulov¹,
Sh.A.Kasimov¹

¹*Faculty of Chemistry of Termez State University. Termez, Uzbekistan*

²*Institute of Physical-Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus,
Republic of Belarus*

Membrane treatment is a crucial technique for maintaining and wisely using water resources, improving water quality, and enabling the reuse of water in technological processes using physico-chemical wastewater detoxification methods. Because it is simple to use and quite inexpensive, membrane technology is one of the many methods for extracting different cations and anions from solutions. Ion exchange membranes are the most popular and very effective kind of membranes. Ion exchange membranes (IEM) offer a lot of promise, particularly in the industrial sector where they are employed for high-efficiency material purification, synthesis of novel materials, energy production, and mixture separation [1].

Ion exchange membranes are also frequently made using cellulose and its esters as a starting point for fabrication. Cellulose acetate, ethyl cellulose, and cellulose nitrate have all been used to generate a variety of nano and microporous membranes [2]. Nitrocellulose, for instance, is a crucial substrate in the manufacturing of anion exchange membranes, which are used to detect and separate proteins from solutions with low concentrations. Porous thin films with a kerosene size are formed from ethyl cellulose, and materials that serve as separators and conductors are produced by adding the required ingredients to it [3]. Furthermore, an ion-exchange nanocomposite was created by using an in situ chemical oxidation polymerization technique to join microcrystalline cellulose and polyaniline. When it came to the operations of removing heavy metals and different dyes from wastewater, this nanocomposite performed well. Recycled polyaniline-based high ion exchange membranes with improved electrical conductivity and ion exchange are used [4].

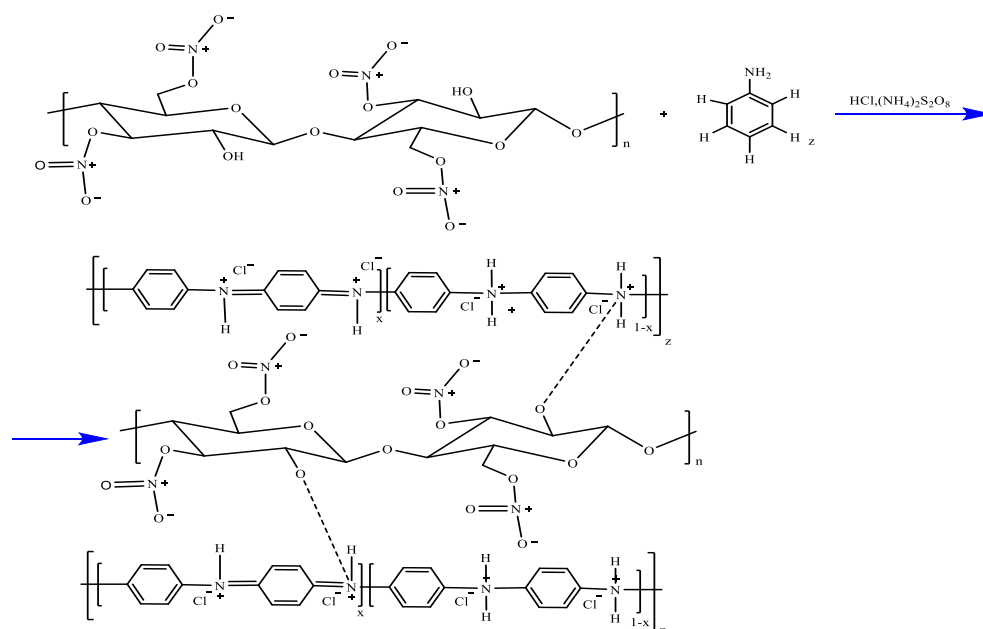
The following materials are needed to prepare the ion exchange membrane and its raw materials. Dinitrocellulose (DNS), aniline (AN) 99%, ethyl ether (EET) 99%, diethyl ether (DET) 98%, acetone (AT) 96%, ammonium persulfate (AP) 96 %, Glycerin(GL) 96%, N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) 98%, Isobutyl alcohol (IBA) 99%, Ethylene glycol(ETG) 98%, Hydrochloric acid 24%, and distilled water. All chemical reagents were purchased as "chemically pure" from "Merit Chemicals" company.

The surface topography of the DNSPA membrane was performed on an Agilent 5500 atomic force microscope (AFM) in the touch mode. A silicon cantilever with a hardness of 9.5 N/m² and a frequency of 145 kHz was used. The image shows the surface topography, the vibration of the

interfacial motion, and the phase detection. This determines the local surface adhesion and the change of the phase structure.

DNSPA was synthesized through in situ chemical oxidative polymerization of DNS and AN using ammonium persulfate and hydrochloric acid as catalysts. 5 g of DNS dried at 40–45 °C for 12 hours in a refractory flask. Subsequently, 5 g of AN was added to the flask and mixed with DNS at a low temperature. A solution of hydrochloric acid and ammonium per sulfate added dropwise as the catalyst and mixture stirred continuously throughout the reaction. The resulting in the formation of blue-colored DNSPA and the last product neutralized by washing with distilled water several time and dried in an oven at 45–50 °C during 12 hours.

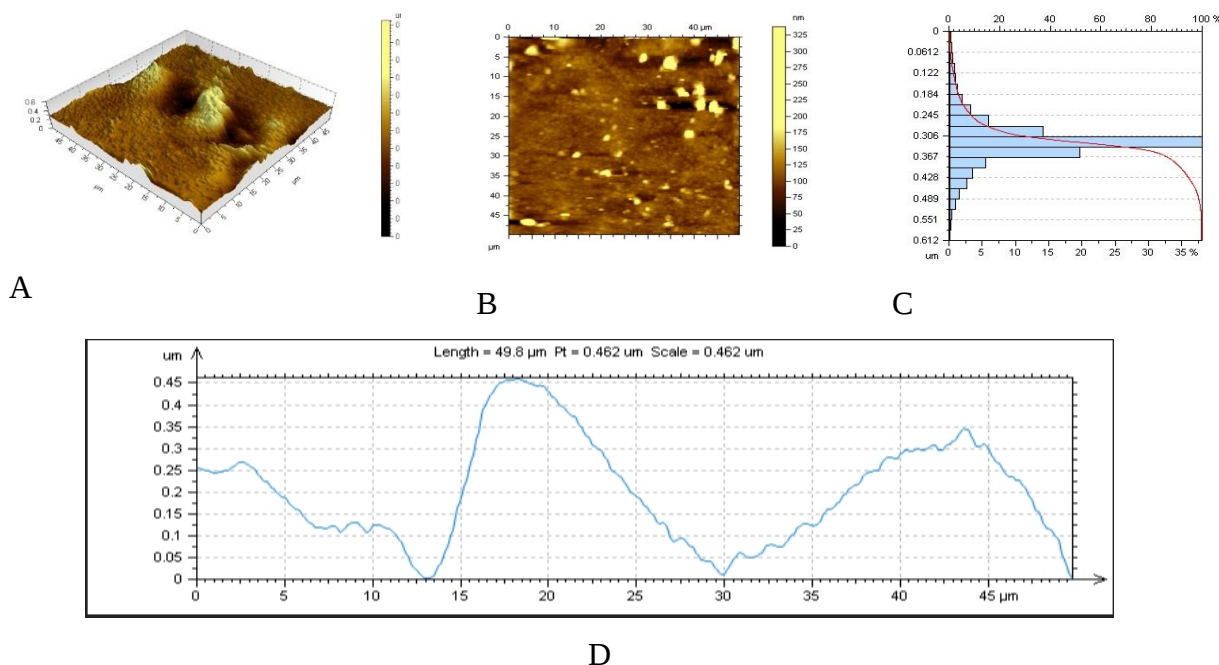
The reactions were conducted with varying proportions of aniline and DNS raw materials. The synthesis reaction scheme of the DNSPA copolymer is depicted in Scheme 1.



Scheme 1. Synthesis of DNSPA based on DNS and AN.

The following procedures were used to fabricate the DNSPA membrane. First, a reaction flask was placed on a magnetic stirrer, and 30 g of NMP and 6 g of DNSPA were added. The mixture was agitated for 35 minutes at 20–24 °C. In the next step, 3 g of IBS and 2.5 g of PANS were added to the mixture and stirred for one hour at 35–37 °C. During this stage, the bulk solution's color changed from white-yellow to light brown. Subsequently, 0.2 g of GLT solution was added and stirred at the same temperature, followed by the addition of 10 g of AT. The entire mixture was then agitated for two hours at 40–45 °C. The resulting DNSPA membrane solution was poured into a polyvinyl chloride mold made from a casting solution. The thickness of the membrane was controlled by adjusting the amount of solution injected into the mold. The sample dried in a specialized oven at 45

°C with 30–55% air humidity to evaporate the solvent. Once the DNSPA membrane had lost 45–55% of its weight, it was cleaned by immersing it in DI water. It was then dried again in the oven at 45–50 °C for six hours. Additionally, DNSPA membrane production was performed under various conditions and with different complements.



(a) -three-dimensional image of the DNSPA membrane (3D view) (b) - Two-dimensional view (topography) of the DNSPA membrane (c) - Percentage ratios of the surface depth size of the DNSPA membrane (d) - Surface depth structure size of the DNSPA membrane.

Figure 2. Surface image of the synthesized DNSPA membrane in AKM.

From the results presented below, it can be seen that the membrane surface structure is not flat, its depth is 0-0.46 μm, but this surface depth is very small and does not affect the degradation of the membrane properties. This surface condition is caused by the formation of nano and micropores in the membrane.

References

1. Jin Ran, Liang Wu, Yubin He, Zhengjin Yang, Yaoming Wang, Chenxiao Jiang, et al. // Journal of Membrane Science, 2017, Vol. 522, p. 267–291.
2. Adetunji Alabi, Ahmed AlHajaj , Levente Cseri , Gyorgy Szekely , Peter Budd and Linda Zou. // Npj Clean Water, 2018, Vol. 1, p. 127788.,
3. Lijie Li, Muhammad Irshad Baig, Wiebe M. de Vos and Saskia Lindhoud. // ACS Applied Polymer Materials, 2023, Vol. 5, p. 1626-2297.
4. Y.Sh. Bozorov , Kh.Kh.Turaev , A.H. Toshkulov , R.V. Alikulov , Sh.A.Kasimov , M.U.Karimov. // Journal of Engineering Trends and Technology, 2024, Vol.72,P 116-129.

ВЛИЯНИЕ ИНЕРТНОГО ПОЛИМЕРА НА ПЕРЕНОС ВОДЫ В ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАНАХ

С.А. Шкирская, Н.А. Кононенко, И.В. Фалина

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Краснодар

Вода является ключевым компонентом набухших ионообменных мембран, поэтому исследование равновесных и динамических аспектов состояния воды имеет фундаментальное значение для мембранной электрохимии. При эксплуатации мембран в любом электрохимическом устройстве может происходить деградация ее свойств и снижение механической прочности. В связи с этим перспективным направлением повышения ее устойчивости и сохранения эксплуатационных характеристик может являться введение в состав мембраны инертного полимера. Целью работы было изучение влияния инертного полимера, входящего в состав гомогенных перфорированных мембран МФ-4СК и гетерогенных мембран МК-40, на их равновесные и динамические гидратные характеристики. Объектами исследования являлись перфторированные мембраны МФ-4СК, изготовленные методом отливки из 9% раствора перфторсульфокислоты ЛФ-4СК в диметилформамиде. В качестве инертной добавки использовались коммерческие фторполимеры Ф-26 (сополимер винилиденфторида с гексафторпропиленом) и Ф-42 (сополимер тетрафторэтилена и винилиденфторида). Массовая доля полимера Ф-26 варьировалась в диапазоне от 10 до 40%, а Ф-42 – от 5 до 25% в расчете на сухую мембрану. Методика синтеза мембран с варьируемым содержанием инертного фторполимера подробно описана в [1]. Серия гетерогенных катионообменных мембран МК-40, с различным содержанием инертного наполнителя – полиэтилена, была изготовлена в ООО «ИП «Щекиноазот». Массовая доля полиэтилена в гетерогенных мембранах варьировалась от 31 до 45 %.

Для исследуемых серий мембран были изучены числа переноса воды, электропроводность и диффузионная проницаемость в зависимости от содержания инертного полимера. Установлено, что зависимость как диффузионной, так и электроосмотической проницаемости от содержания инертного полимера имеет аналогичный характер в связи с тем, что кроссовер молекул вещества и растворителя осуществляется преимущественно по межгелевым промежуткам.

С учетом величины удельного влагосодержания мембран был рассчитан коэффициент Шпиглера, характеризующий долю воды, переносимой противоионами при наложении электрического поля, по сравнению с общим содержанием воды в мембране. Установлено [2], что у всех образцов, содержащих инертный фторполимер Ф-26, коэффициент Шпиглера выше,

чем в исходной мембране МФ-4СК. Это означает, что присутствие инертного фторполимера усиливает гидрофобность перфторированной сульфокатионитовой мембраны, облегчая вовлечение воды в ее перенос с противоионами в электрическом поле. Однако для мембраны МК-40 наблюдается обратная закономерность: с увеличением доли полиэтилена в составе мембраны наблюдается уменьшение коэффициента Шпиглера.

Внимание многих исследователей привлекает изучение структуры гидратированного комплекса фиксированный ион – противоион в ионообменных мембранах. Для этой цели применяют методы ЯМР, ИК-спектроскопии, квантово-химическое моделирование и другие. В данной работе применялся метод модельного описания на основании двухфазной модели проводимости ионообменных мембран, который позволяет выйти на микроструктуру мембраны и рассчитать количество воды, которая входит в гидратированный ассоциат фиксированный ион-противоион. Установлено, что с увеличением содержания инертного фторполимера в структуре перфторированной мембраны распределение воды между фиксированным ионом и противоионом становится более симметричным: 2-3 молекулы воды возле фиксированной сульфогруппы, 3-5 молекул воды вокруг противоиона Na^+ . Эти результаты имеют большое значение для выбора мембран при получении концентрированных растворов методом электродиализа и мембранного электролиза.

Литература:

1. *Falina I., Kononenko N., Timofeev S., Rybalko M., Demidenko K.* // *Membranes*. 2022. V. 12. P. 935.
2. *Kononenko N.A., Shkirskaya S.A., Rybalko M.V., Zotova D.A.* // *Colloid Journal*. 2023. V. 85. №. 6. P. 908-916.

НОВЫЙ ПОДХОД К СОЗДАНИЮ ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНЫХ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТАЛЛ-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

А.Д. Манин^{1,2}, А.А. Лысова¹, Д.В. Голубенко¹, А.Б. Ярославцев^{1,2}

¹*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова*

Российской академии наук, Москва

²*Факультет Химии Национального исследовательского университета*

«Высшая школа экономики», Москва

Современные синтетические подходы позволяют получать материалы с контролируемым набором свойств, что позволяет кратно увеличивать эффективность различных процессов. В области мембранных технологий критической является задача увеличения специфической селективности ионообменных мембран к транспорту однозарядных ионов в процессе электродиализа. Одним из решений данной проблемы является создание материалов с ионными каналами контролируемого размера [1]. Такой подход можно реализовать, например, получая металл-полимерные мембраны, включающие заряженный металло-комплекс, в структуру которого входит ион металла-комплексообразователя и молекулы лиганда – макромолекулы полимера с реакционноспособными для донирования электронной плотности сайтами.

В данной работе описано получение нового типа ионообменных мембран с металлсодержащими ионногенными группами на основе кардового полибензимидазола (90 кДа) и ионов d-металлов: Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} . Количество добавляемых растворов $ZnBr_2$, $Cu(NO_3)_3$ или $Cr(NO_3)_3$, рассчитывались из соотношения ионов металла и звеньев PBI: $n(M^{n+}) = 2x \cdot n(PBI-O-PhT)/100$, где x - количество мономерных звеньев PBI-O-PhT. Величина x изменялась в диапазоне 50, 75 и 100%. Далее эти образцы обозначаются как PBI/Me- x , где $M = Zn, Cu$ или Cr , а $x = 50, 75, 100$.

Для всех полученных образцов мембран была подтверждена эффективность внедрения ионов металла в полимерную структуру методами РЭМ-РСМА, ИК и КР спектроскопией. Так, в ИК-спектре металл-полимерных мембран регистрировалось уширение полос при 1415 и 1620 cm^{-1} , которые относятся к характеристическим колебаниям связей $C=C$ и $C=N$ бензимидазольного кольца. В КР-спектре металл-полимерных мембран появляется полоса при 985-993 cm^{-1} , при этом интенсивность полосы при 960 cm^{-1} колебаний бензольного кольца, снижается. Также наблюдается увеличение интенсивности полосы при 1288 cm^{-1} , которая относится к колебаниям нитрат-иона, выбранного в качестве противоиона. Смещение в

область низких частот полос в области 1614 и 1545 см^{-1} , относящихся к колебаниям связей $\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{N}$ в составе бензимидазольного кольца, свидетельствуют о формировании координационных связей между ионами металлов и $-\text{N}=-$ фрагментами PBI-O-PhT.

Для всех полученных образцов мембран были также установлены значения физико-химических и электротранспортных характеристик (Табл. 1).

Таблица 1. Влагопоглощение ($\omega\text{H}_2\text{O}$), ионная проводимость в форме нитрат-ионов ($\sigma(\text{NO}_3^-)$), числа переноса нитрат-ионов (t_-) и коэффициенты специфической селективности $P(\text{A}/\text{B})$ для исходной и полученных металл-полимерных мембран

Мембрана	$\omega\text{H}_2\text{O}$, %	$\sigma(\text{NO}_3^-)$, мСм/см	t_- , %	$P(\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-)$	$P(\text{NO}_3^-/\text{SO}_4^{2-})$	$P(\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-})$
PBI-O-PhT	30.8	$< 5 \cdot 10^{-2}$	48.1	-	-	-
PBI/Zn-50	24.9	100	95.1	4.25	164	38.6
PBI/Zn-75	34.4	35.7	94.1	6.34	110	17.3
PBI/Zn-100	45.1	1.38	71.1	6.14	110	17.9
PBI/Cu-50	20.0	108	99.2	6.66	729	109
PBI/Cu-75	22.8	158	99.0	2.84	49.5	17.4
PBI/Cu-100	34.2	171	90.3	3.34	42.8	12.8
PBI/Cr-50	26.2	18.5	96.6	3.03	225	74.4
PBI/Cr-75	34.8	55.7	93.2	2.11	34.6	16.4
PBI/Cr-100	47.1	322	90.4	1.84	26.7	14.5

Абсолютное значение влагопоглощение металл-полимерных мембран зависит от типа металла и увеличивается с ростом его содержания в полимерной матрице. Полученные металл-полимерные мембраны обладают заметными проводящими свойствами в отличие от исходной мембраны PBI-O-PhT, которая имеет ионное сопротивление сравнимое с ионным сопротивлением деионизованной воды. Величина чисел переноса нитрат-ионов свидетельствуют о высокой нитрат-селективности полученных металл-полимерных мембран. Также впервые были проведены исследования по тестированию металл-полимерных мембран в процессе электродиализного разделения многокомпонентных смесей электролитов. Высокие значения чисел переноса нитрат-ионов объясняют высокую нитрат-селективность в ходе модельных электродиализных экспериментов, а полученные значения коэффициентов специфической селективности к нитрат-ионам в парах «нитрат-хлорид» и «нитрат-сульфат» для мембраны PBI/Cu-50 превышают известные значения для коммерческих мембран.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №25-63-00033.

Литература:

1. Yang D., Yang Y., Wong T., Iguodala S., Wang A., Lovell L., Foglia F., Fouquet P., Breakwell C., Fan Z., Wang Y., Britton M. M., Williams D. R., Shah N., Xu T., McKeown N. B., Titirici M., Jelfs K. E., Song Q. // Nature Water. 2025.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА КОЭФФИЦИЕНТ РАВНОВЕСИЯ РЕАКЦИИ ДИССОЦИАЦИИ/РЕКОМБИНАЦИИ МОЛЕКУЛ ВОДЫ

Н.О. Чубырь, А.В. Коваленко, Р.Р. Назаров, М. Х. Уртенев

ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

Диссоциация воды на межфазных границах и изменение коэффициента равновесия важны для понимания процессов, происходящих в процессах переноса с использованием ионообменных мембран. Увеличение коэффициента скорости диссоциации молекул воды на межфазных границах (мембрана/раствор или мембрана/мембрана) установлено экспериментально и может иметь несколько причин [1]. В работе исследуется влияние электрического поля на коэффициент равновесия реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды в диффузионном слое у катионообменной мембраны.

Тимашев С.Ф., Шельдешов Н.В. и др. [2] для биполярных мембран, установили, что плотность тока H^+ (OH^-) (коэффициент равновесия) экспоненциально зависит от напряженности внешнего электрического поля.

В электродиализных системах с монополярными мембранами, в отличие от биполярных мембран, наряду с квазиравновесной областью пространственного заряда [3], при сверхпределных токовых режимах возникает расширенная область пространственного заряда. Эта область имеет конечные размеры, хотя и значительно меньше, чем диффузионный слой. Вследствие чего коэффициент равновесия для монополярных мембран должен зависеть от пространственной координаты. Существуют ряд соображений, что в системах с монополярными мембранами, изменение коэффициента равновесия можно связывать не просто с величиной напряженности электрического поля, а с величиной пространственного заряда.

Рассмотрим уравнение реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды:

$$\frac{dj_{H^+}}{dx} = \frac{dj_{OH^-}}{dx} = k_r(k_w - C_{H^+}C_{OH^-}), \text{ где } k_w = \frac{k_d}{k_r}C_{H_2O}, \text{ коэффициент равновесия, а } k_d$$

и k_r коэффициенты диссоциации и рекомбинации, соответственно, C_{H_2O} , C_{H^+} , C_{OH^-} — концентрации воды в растворе и ионов H^+ и OH^- . Предположим, что k_w зависит от ρ .

Разлагая $k_w(\rho)$ или, что тоже самое $\frac{k_d(\rho)}{k_r(\rho)} = \frac{k_d}{k_r}(\rho)$ в ряд Тейлора по ρ и ограничиваясь

первым приближением, получаем эмпирическую формулу $k_w(\rho) = \frac{k_d(0)}{k_r(0)} + b\rho$, где b константа, которую необходимо определить, например, из экспериментальных данных, рассматривая ее как подгоночный параметр. Обозначим $k_{w_0} = \frac{k_d(0)}{k_r(0)} C_{H_2O}$ и $b_0 = bFC_{H_2O} = \lambda C_{H_2O}$, где $\lambda = bF$ (λ – безразмерная величина и, соответственно b_0 имеет размерность концентрации), тогда получим $k_w(\rho) = k_{w_0} + \lambda \sum_{i=1}^n z_i C_i$.

Таким образом, получаем один безразмерный подгоночный параметр λ , указывающий влияние величины пространственного заряда на увеличение скорости диссоциации молекул воды. Кроме того, функция $k_w(\rho)$ линейно зависит от значений концентраций ионов в каждой точке, что позволяет исследовать ее изменение в разных частях диффузионного слоя и находить аналитические решения. Соответствующая математическая модель была численно проанализирована в работе и найдено аналитическое решение. Из решения следует, что в квазиравновесной области $\frac{dC_1}{dx} = -C_1 \frac{d\varphi}{dx}$, следовательно, интегрируя от произвольной фиксированной точки x_0 , лежащей в квазиравновесной области пространственного заряда, до точки x получим $C_1 = C_{1x_0} e^{-h_0 \frac{\varphi - \varphi_0}{h_0}} = C_{1x_0} e^{h_0 E}$, и, соответственно, имеем экспоненциальную зависимость коэффициента равновесия от напряженности электрического поля, как и для случая биполярной мембраны $K_w(\rho) = K_{w_0} + b_0 C_{1x_0} e^{h_0 E}$.

В расширенной области пространственного заряда уравнение Нернста-Планка, например, для ионов OH^+ (C_4 – концентрация, j_3 – поток) $D_4 \frac{dC_4}{dx} = \frac{F}{RT} D_4 C_4 \frac{d\varphi}{dx} - j_4$ и может быть упрощено, так как концентрация C_3 меняется медленно: $j_4 = \frac{F}{RT} D_4 C_4 \frac{d\varphi}{dx}$ или $j_4 = -\frac{F}{RT} D_4 C_4 E$, где $E = -\frac{d\varphi}{dx}$ – напряженность электрического поля, поэтому можно считать, что в расширенной области пространственного заряда имеется линейная зависимость потока ионов H^+ , а следовательно и коэффициента равновесия от напряженности электрического поля

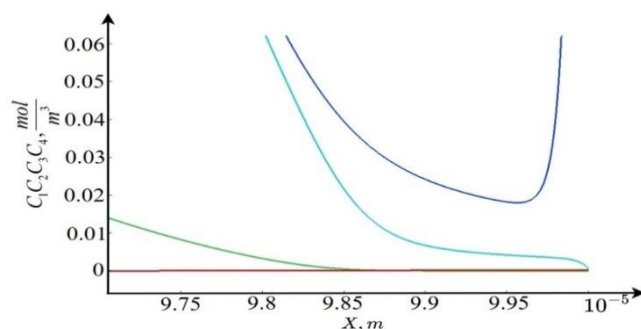


Рисунок. 1. Графики концентраций в расширенной области пространственного заряда (примерно, от $9,9 \cdot 10^{-5} \text{ м}$ до $9,97 \cdot 10^{-5} \text{ м}$) и в квазиравновесной области (от $9,97 \cdot 10^{-5} \text{ м}$ до 10^{-4} м). Синий – график концентраций Na^+ , зеленый - Cl^- , красный – H^+ , голубой - OH^- .

Заключение

В работе теоретически исследовано влияние пространственного заряда на коэффициент равновесия при сверхпредельных токах в диффузионном слое у катионообменной мембраны и показано, что он линейно зависит в расширенной и экспоненциально в квазиравновесной областях пространственного заряда.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 24-19-00648

Литература:

1. Nikonenko V. V., Pis'menskaya N. D., Volodina E. I. // Russ J Electrochem, 2005. vol. 41, no. 11. pp. 1205.
2. Умнов В.В., Шельдешов Н.В., Заболоцкий В.И. // Электрохимия. 1999. Т. 35, № 8. С. 982.
3. Gudza V. A, Chubyr N. O, Kirillova E. V and Urtenov M. Kh. // Appl. Math. Inf. Sci. 15, N 4, 411-422.

СЕЛЕКТИВНОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ОДНО- И МНОГОЗАРЯДНЫХ ИОНОВ ЭЛЕКТРО- И ЭЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННЫМ МЕТОДАМИ

^{1,2}В.А. Троицкий, ¹Р.М. Салихов, ¹Д.Ю. Бутыльский, ²Н.В. Смирнова,

¹М.В. Шарафан, ¹В.В. Никоненко

¹*ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия*

²*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
им. М.И. Платова, Новочеркасск, Россия*

Разделение одно- и многозарядных ионов является важным этапом извлечения ценных ионных компонентов (Li^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Ni^{2+} , Co^{2+} , H_2PO_4^- и др.) из природных и сточных вод. При многотоннажном производстве данная задача зачастую решается путем реагентного осаждения сосуществующих ионов или извлечения целевого компонента в форме малорастворимого соединения. Например, так поступают в случае извлечения лития из рассолов или минералов, применяя на различных этапах HCl , H_2SO_4 , NaOH , Na_2CO_3 и др. в зависимости от желаемого продукта [1]. Альтернативу реагентным методам могут составить малореагентные мембранные методы разделения одно- и многозарядных ионов. Здесь могут использоваться нанофильтрация (НФ) и селективный электродиализ (С-ЭД), при этом последний демонстрирует более высокую производительность в лабораторных испытаниях [2]. С другой стороны, в последние годы активно начал развиваться гибридный электробаромембранный метод (ЭБМ) разделения ионов [3, 4]. Суть метода состоит в использовании сразу двух движущих сил (электрической и механической) для разделения ионов за счет разницы в их подвижности в электрическом поле. При этом разделение происходит при использовании неселективной трековой мембраны с широкими порами (диаметр – 35 нм). Особый механизм разделения позволяет селективно извлекать литий даже из смеси с другими однозарядными ионами – натрия и калия [5]. Основные отличия С-ЭД и ЭБМ показаны схематично на рис. 1.

В работе получены и проанализированы результаты разделения одно- и многозарядных ионов с использованием методов С-ЭД и ЭБМ из модельных растворов литийсодержащих природных рассолов.

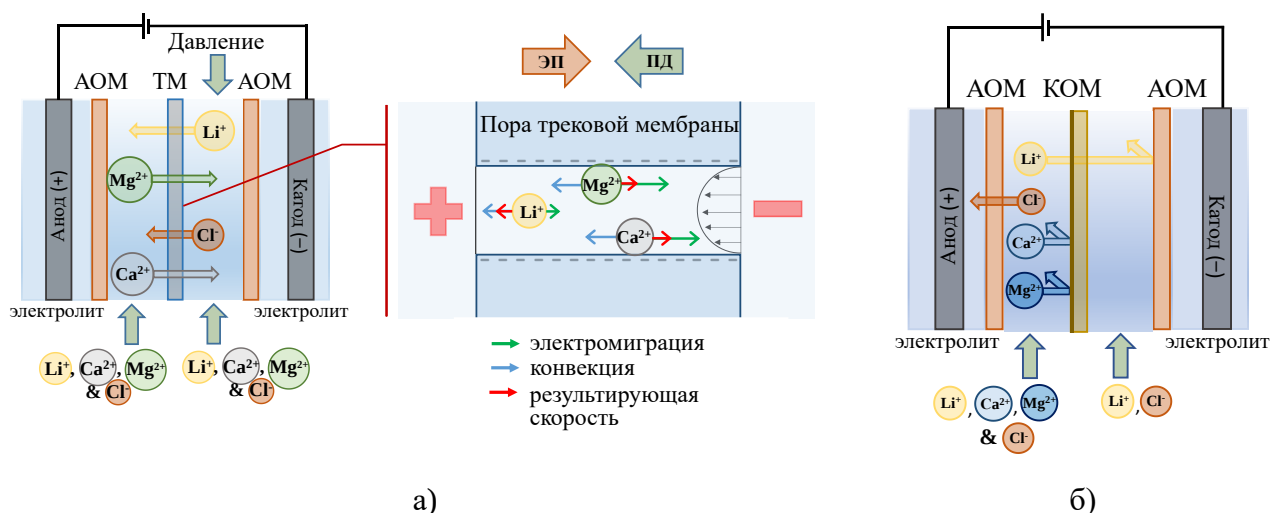


Рисунок 1. Схемы ЭБМ (а) и С-ЭД (б) разделения ионов Li^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+}

Испытания моновалентно-селективных катионообменных мембран CIMS (Astom, Япония) проводили в модельном растворе, содержащем 0.55 г/л Li, 2.24 г/л K, 3.7 г/л Na, 100 г/л Ca, 26 г/л Mg, что соответствует составу природных рассолов Ангара-Ленского бассейна. Раствор циркулировал (0.25 л, 20 л/ч) через тракт обессоливания укрупненного лабораторного С-ЭД модуля (эффективная площадь $3 \times 10 \text{ см}^2$) с пятью парными камерами. Раствор хлорида лития 2.6 г/л использовался (0.25 л, 20 л/ч) в качестве принимающего раствора в камере концентрирования. Теоретическое значение предельной плотности тока по литию ($i_{\text{lim}}^{\text{Li}}$) для данной системы составляет 132.5 А/м^2 .

Максимальное значение потока ионов лития наблюдается при задаваемой плотности тока, соответствующей $0,5 i_{\text{lim}}^{\text{Li}}$ (таблица 1). Спадающий ход зависимости потока от задаваемого тока объясняется тем, что контроль за селективным переносом однозарядных ионов осуществляется селективным слоем мембраны только при плотностях тока около $0,5 i_{\text{lim}}^{\text{Li}}$ [6].

Таблица 1. Поток ионов и коэффициенты селективного разделения лития от плотности тока.

$i, \text{ А/м}^2$	$j (\text{Li}^+), \text{ mol/}(\text{м}^2 \text{ h})$	$j (\text{Mg}^{2+}), \text{ mol/}(\text{м}^2 \text{ h})$	$j (\text{Ca}^{2+}), \text{ mol/}(\text{м}^2 \text{ h})$	$S_{\text{Li}^+/\text{Ca}^{2+}}$	$S_{\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}}$
66,7	0,18	0,25	1,26	4,0	7,5
100	0,13	0,31	1,48	2,4	4,3
133,3	0,09	0,49	1,52	1,4	2,2

Для сравнения эффективностей исследуемых процессов проведено ЭБМ разделение ионов Li^+ и Mg^{2+} . Для испытаний использовали раствор, содержащий 0,5 г/л Li и 1,7 г/л Mg.

Разделение проводили при 160 А/м²; перепад давления варьировали от 0,33 до 0,37 бар. В данном исследовании использовалась модифицированная мембрана ТМ35-М.

Установлено, что оптимальным давлением было 0,35 бар. Потоки разделяемых ионов Li⁺ (–0,10 моль/(м²×ч)) и Mg²⁺ (0,007 моль/(м²×ч)) через ТМ35-М были направлены в разные стороны, т.е. направление их движения определяется электромиграционной и конвективной составляющей, соответственно.

Таким образом С-ЭД может быть использован для разделения одно- и многозарядных ионов с высокой скоростью переноса через мембрану. При этом параметры разделения ионов с использованием ЭБМ могут быть оптимизированы для прямого извлечения лития, т.к. именно этот ион обладает наименьшей подвижностью в электрическом поле среди всех компонентов природных вод.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Научного Фонда и Кубанского Научного Фонда, проект № 25-19-20153, <https://rscf.ru/project/25-19-20153/>.

Литература:

1. Butylskii D., Dammak L., Larchet C., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V. // Russ. Chem. Rev., 2023, P. 92
2. Butylskii, D. Y., Troitskiy, V. A., Smirnova, N. V., Pismenskaya, N. D., Wang, Y., Jiang, C., Xu T., Nikonenko, V.V. // Desalination, 2024. P. 117826.
3. Butylskii, D.Y.; Pismenskaya, N.D.; Apel, P.Y.; Sabbatovskiy, K.G.; Nikonenko, V.V. // J. Memb. Sci., 2021, V. 635. P. 119449.
4. Tang, C., Bondarenko, M.P., Yaroshchuk, A., Bruening, M.L. // J. Memb. Sci., 2021, V. 638. P. 119684.
5. Butylskii, D.Y., Troitskiy, V.A., Chuprynina, D.A., Pismenskaya, N.D., Smirnova, N.V., Apel, P.Y., Dammak, L., Mareev S.A., Nikonenko, V.V.. // Separation and Purification Technology, 2024, P. 126675.
6. Gorobchenko, A., Mareev, S., Nikonenko, V. // International Journal of Molecular Sciences, 2022, V. 23(9). P. 4711.

НОВЫЕ ПРИВИТЫЕ СУЛЬФОПОЛИМЕРНЫЕ МЕМБРАНЫ В МАССИВАХ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ КАРИЕСРЕЗИСТЕНТНОСТИ ЗУБНОЙ ЭМАЛИ У ДЕТЕЙ

А.С. Ельникова¹, П.А. Юрова², Т.Р. Жучков¹, И.В. Какунина¹, Ю.С. Медведева³,

Ю.А. Ипполитов³, А.В. Паршина¹, И.А. Стенина², О.В. Бобрешова¹

¹*Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия*

**²*Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова
Российской академии наук, Москва, Россия***

**³*Воронежский государственный медицинский университет имени Н.Н. Бурденко
Министерства здравоохранения Российской Федерации, Воронеж, Россия***

Создание персонализированных подходов к профилактике, ранней диагностике и лечению кариеса требует разработки недорогих нетравмирующих методов экспресс-анализа, позволяющих выполнять мониторинг кариесогенной ситуации полости рта и кариесрезистентности зубов с высокими прогностической способностью и точностью [1]. Необходимость анализа биологических образцов, характеризующихся сложным составом, а также отсутствие специфических маркеров кариеса обуславливает сложности создания селективных материалов и устройств. В этой связи перспективной представляется разработка мультисенсорных систем, в которых для создания сенсоров используются материалы с перекрестной чувствительностью (одновременной чувствительностью к ряду компонентов анализа), а для обработки их сигналов – многомерные математические методы [2,3]. В отличие от селективных сенсоров, мультисенсорный анализ в большинстве случаев не предполагает наличие пробоподготовки реальных образцов. Поэтому существенное значение имеют стабильность метрологических характеристик сенсоров, их устойчивость к фаулингу, а при анализе биологических образцов ещё и биосовместимость. Поэтому целью данной работы стала разработка массива сенсоров, аналитическим сигналом которых является потенциал Доннана (ПД), на основе новых привитых и коммерческих фторполимерных сульфированных мембран для классификационного анализа ротовой жидкости при оценке кариесрезистентности зубной эмали у детей.

Для организации ПД-сенсоров были синтезированы новые привитые мембраны на основе поливинилиденфторида (ПВДФ) и сульфированного полистирола (СПС) с разными степенями прививки полистирола (ПС) и времени его сульфирования. Часть полученных образцов была модифицирована полианилином (ПАНИ). Дополнительно исследовали мембраны МФ-4СК, в том числе содержащих ПАНИ и подвергшихся гидротермальной

обработке при 120°C [3]. Образцы ротовой жидкости были получены от пациентов возрастом от 3 до 14 лет следующих групп: с интактными зубными рядами, достаточно средней кариесрезистентностью зубной эмали, пониженной средней кариесрезистентностью зубной эмали, с множественным кариесом. Подготовка биологических образцов к анализу заключалась в их разбавлении деионизованной водой в 100 раз.

Выявлено возрастание ионообменной емкости, набухания и ионной проводимости мембран на основе ПВДФ-СПС с увеличением степени прививки ПС и времени сульфирования. Схожий характер имело изменение отклика ПД-сенсоров в растворах ротовой жидкости в зависимости от условий синтеза мембран. Введение ПАНИ в поры мембран ПВДФ-СПС способствовало некоторому снижению их проводимости и сорбционных свойств, но в то же время повышало селективность мембран и устойчивость к фаулингу. Для организации мультисенсорной системы выбраны 13 полученных в лабораторных условиях мембран на основе ПВДФ-СПС, 1 коммерческая мембрана МФ-4СК, 1 мембрана МФ-4СК, обработанная в гидротермальных условиях, 2 мембраны МФ-4СК, модифицированные ПАНИ и 2 мембраны МФ-4СК, модифицированные ПАНИ и гидротермально обработанные. Применение дисперсионного анализа и апостериорного теста Тьюки показало, что как состав мембраны, так и тип группы пациентов оказывали значимое влияние на отклики ПД-сенсоров в растворах ротовой жидкости. С помощью линейного дискриминантного анализа и метода К-ближайших соседей построена классификационная модель, позволяющая относить образцы ротовой жидкости от пациентов к одной из исследуемых групп. Апробация разработанной мультисенсорной системы на тестовом наборе образцов ротовой жидкости, полученных от пациентов с разным уровнем кариесрезистентности зубной эмали, показала правильность их классификации равную 89%. Достигнутое значение правильности является достаточно высоким и позволяет ожидать хорошую прогностическую способность классификационной модели для медицинской диагностики кариесогенной ситуации полости рта.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-63-00033.

Литература:

1. *Seredin P., Litvinova T., Ippolitov Y., Goloshchapov D., Peshkov Y., Kashkarov V., Ippolitov I., Chae B.* // International Journal of Molecular Sciences. 2024. V. 25. №. 12. Art. N 6395.
2. *Belugina R., Karpushchenko E., Sleptsov A., Protoshchak V., Legin A., Kirsanov D.* // Talanta. 2021. V. 234. Art. N 122696.

3. *Parshina A., Yelnikova A., Kolganova T., Titova T., Yurova P., Stenina I., Bobreshova O., Yaroslavtsev A. // Membranes. 2023. V. 13. Art. N 311*

ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ВЫСШИХ ФТОРИРОВАННЫХ КИСЛОТ ДЛЯ ГИБКИХ ДАТЧИКОВ АНАЛИЗА КАТИОНОВ КАДМИЯ В ВОДЕ

Г.Б. Мельникова¹, Д.В. Сапсалёв¹, Т.Н. Толстая¹, А.С. Баранова¹, С.А. Чижик¹,

И.В. Корольков^{2,3}, Н. Н. Жуманазар², М. В. Здоровец^{2,3,4}

¹*Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, Минск, Беларусь*

²*Институт ядерной физики, Алматы, Казахстан*

³*Евразийский национальный университет имени Л. Н. Гумилева, Нур-Султан,
Казахстан*

⁴*Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия*

Одной из задач современного материаловедения является поиск новых технологий, позволяющих уменьшать размеры электронных приборов до нанометрового диапазона. При использовании гибких шаблонов актуальной становится задача создания устройств «гибкой электроники», которая, благодаря развитию инструментальной базы и междисциплинарным исследованиям, приходит на смену стандартной кремниевой технологии. Перспективными материалами

в данной области являются полимерные трековые мембраны (ТМ). Как правило, модифицированные ТМ используют для изготовления датчиков температуры, давления, потока жидкости, напряженности магнитного поля, влажности и т. д. Столь широкая область применения ТМ в качестве гибких датчиков обусловлена возможностью их модификации как в процессе получения исходного материала, так и поверхности готовых ТМ. Развитие недорогих и масштабируемых технологий модификации поверхности наноструктурированными покрытиями (метод Ленгмюра–Блоджетт, спин-коатинг и др.) для придания ей необходимых функциональных характеристик позволяет расширить область применения гибких датчиков на основе ТМ.

В качестве гибкой полимерной подложки использовали полиэтилентерфталатные трековые мембраны (ПЭТФ ТМ) с диаметрами пор 50 нм и 100 нм.

Мономолекулярные слои перфтордекановой кислоты (ПФДК, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8\text{COOH}$, AlfaAesar) и перфтороктадекановой кислоты (ПФОДК, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_{16}\text{COOH}$, AlfaAesar) формировали на поверхности мембран методом Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) с использованием горизонтального типа выделения при сжатии монослоя, достигаемом одновременным движением двух барьеров на установке «Автоматизированный комплекс для модифицирования поверхностей мембран молекулярными и ультратонкими слоями»

(Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси, Беларусь). Для формирования монослоев на поверхности водной субфазы использовали растворы ПФОДК в гексафторбензоле с концентрацией 0,5 мг/мл и ПФДК в смеси этилнафторбутилового и этилнафторизобутилового эфиров (Novek 7200) с концентрацией 1 мг/мл. Согласно изотерме сжатия для ПФОДК фазовому состоянию «твердая пленка» соответствует поверхностное давление $\pi = 10$ мН/м, для ПФДК – $\pi = 5$ мН/м.

Датчики изготавливали на основе ПЭТФ ТМ, с обеих сторон которых наносили слои золота толщиной 60 нм с использованием шаблона методом магнетронного напыления. Калибровку и определение рабочих характеристик датчиков осуществляли в растворах, приготовленных последовательным разбавлением стандартного раствора $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $c = 1$ М). Осаждение ионов кадмия проводили в присутствии электрода сравнения (Ag/AgCl , 1 М KCl) при потенциале $-1,2$ В в течение 60 с. Сканирование вольт-амперных характеристик выполняли в диапазоне от -1 В до 1 В.

Проведен анализ чувствительности разработанных датчиков на содержание катионов кадмия в водных растворах при времени выдерживания в растворах $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 30 мин и pH 11 (условия проведения исследований выбраны на основании калибровочных графиков).

Установлено, что исходные ТМ с диаметром пор 50 нм и 100 нм имеют предел обнаружения (LOD) ионов кадмия порядка 0,2 мг/л. Модификация ПЭТФ ТМ ЛБ-монослоем ПФДК вне зависимости от диаметра пор мембран снижает LOD в 4 раза – до 0,05 мг/л, ПФОДК – в 25 раз, до 0,008 мг/л (рисунок 1). Снижение предела обнаружения обусловлено возрастанием количества атомов фтора в высшей карбоновой кислоте, и, как следствие, увеличением количества связанных ионов металла.

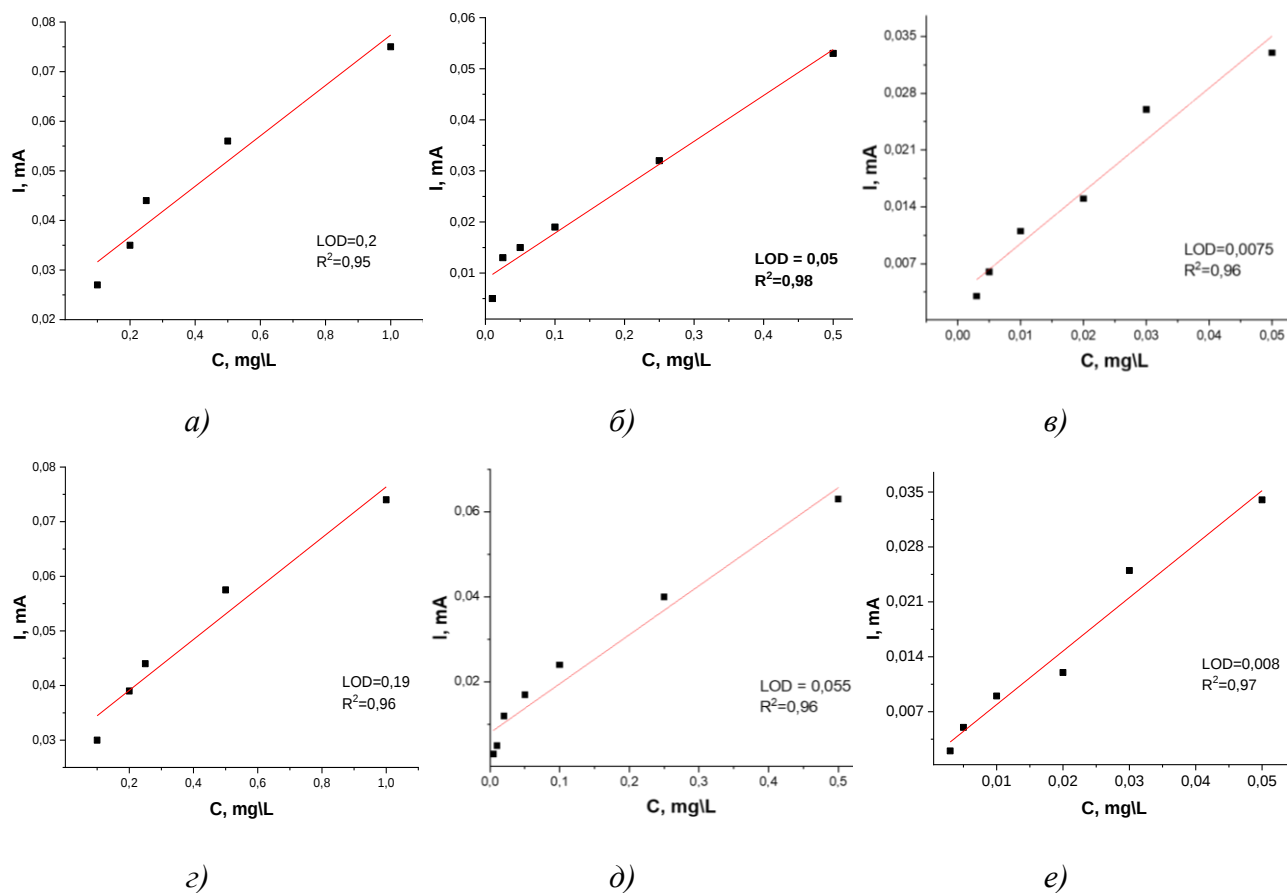


Рисунок 1. Калибровочные кривые при различных концентрациях ионов кадмия в водном растворе при pH 11: ПЭТФ-50 (а), ПЭТФ-50/ПФДК (б), ПЭТФ-50/ПФОДК (в), ПЭТФ-100 (г), ПЭТФ-100/ПФДК (д), ПЭТФ-100/ПФОДК (е)

Разработаны гибкие датчики анализа катионов кадмия в воде на основе ПЭТФ ТМ, модифицированных ЛБ монослоем ПФОДК, которые могут быть использованы для анализа катионов кадмия в области ПДК ($LOD = 0,008$ мг/л).

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (договор от 02.05.2024 № Т24МС-008) и Министерства энергетики Республики Казахстан (BR23891691).

КАПИЛЛЯРНАЯ МОДЕЛЬ ЗАРЯЖЕННОЙ МЕМБРАНЫ С ВАРЬИРУЕМОЙ ГИДРОФИЛЬНОСТЬЮ

А.Н.Филиппов

Губкинский университет, Москва, Россия

В работе [1] Урагами впервые предложил создавать гидрофильно-гидрофобные мембраны для первапорации, меняя соотношение между гидрофильным метакрилатом полиэтиленгликоля и гидрофобным бензилметакрилатом при их объемной сополимеризации в пористой подложке (фильтровальной бумаге, зажатой между двумя стеклами). Следует отметить, что идея Урагами о придании мембранам гидрофильно-гидрофобных свойств получила развитие в виде создания для дистилляции двухслойных гидрофильно-гидрофобных мембран, имеющих гидрофильный слой, контактирующий с питающим раствором и интенсифицирующим доставку смеси к границе второго, тонкого гидрофобного слоя, в котором происходит разделение паровых компонентов смеси [2]. Отметим также, что и клеточные мембраны обладают гидрофильно-гидрофобными свойствами из-за составляющих их каркас липидов, имеющих гидрофильную головку и гидрофобный хвост и образующих два слоя так, что гидрофобные хвосты обращены внутрь, а головки наружу [3]. Моделирование транспортных свойств гидрофильно-гидрофобных мембран, чему посвящена данная работа, представляет собой интересную фундаментальную задачу.

Пусть мембрана имеет гидрофильные плоские поры полуширины h_1 , имеющие потенциал поверхности ζ_1 и задающие пористость m_1 и гидрофобные поры полуширины h_2 , имеющие потенциал поверхности ζ_2 и составляющие пористость m_2 (общая пористость мембраны $m=m_1+m_2<1$). Рассматривая течение бинарного несимметричного электролита через такую мембрану с условиями прилипания на поверхности гидрофильных пор и проскальзывания на поверхности гидрофобных пор при действии внешних градиентов давления $\frac{dp}{dx}$ и электрического потенциала $\frac{d\varphi}{dx}$, были получены точные формулы для четырех кинетических коэффициентов матрицы Онзагера (она в данном случае является симметричной, то есть $L_{12}=L_{21}$):

$$\begin{aligned}
L_{11} &= m_1 \frac{h_1^2}{3\mu^0} + m_2 \frac{h_2^2}{3\mu^0} \left(1 + 3 \frac{l}{h_2} \right), \\
L_{12} = L_{21} &= m_1 \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_1 \zeta_1}{\mu^0} \left(\frac{\operatorname{th} \beta_1}{\beta_1} - 1 \right) + m_2 \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_2 \zeta_2}{\mu^0} \left(\frac{\operatorname{th} \beta_2}{\beta_2} - 1 - \frac{l}{h_2} \beta_2 \operatorname{th} \beta_2 \right), \\
L_{22} &= \frac{F_0^2 C_0}{RT} \left(m_1 \left[\frac{(Z_+ D_+ + Z_- D_-) + \frac{F_0 \zeta_1}{RT} (Z_-^2 D_- - Z_+^2 D_+) \frac{\operatorname{th} \beta_1}{\beta_1}}{\frac{(Z_+ + Z_-)}{2} \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_1 \zeta_1^2}{\mu^0} \left(\frac{1}{\operatorname{ch}^2 \beta_1} - \frac{\operatorname{th} \beta_1}{\beta_1} \right)} \right] + \right. \\
&\quad \left. m_2 \left[\frac{(Z_+ D_+ + Z_- D_-) + \frac{F_0 \zeta_2}{RT} (Z_-^2 D_- - Z_+^2 D_+) \frac{\operatorname{th} \beta_2}{\beta_2}}{\frac{(Z_+ + Z_-)}{2} \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_2 \zeta_2^2}{\mu^0} \left(\frac{1}{\operatorname{ch}^2 \beta_2} - \frac{\operatorname{th} \beta_2}{\beta_2} - 2 \frac{l}{h_2} \operatorname{th}^2 \beta_2 \right)} \right] \right), \quad (1)
\end{aligned}$$

где $\beta_{1,2} = \frac{\sqrt{Z_+ + Z_-}}{\delta_{1,2}}$, $\delta_{1,2} = d_{1,2}/h_{1,2}$, $d_{1,2} = \left(\frac{C_0 F_0^2}{\varepsilon_{1,2} \varepsilon_0 RT} \right)^{-1/2}$, l – длина проскальзывания, $Z_{+,-}$ –

модули зарядовых чисел ионов электролита, $\varepsilon_{1,2}$ – относительные диэлектрические проницаемости растворов в гидрофильных и гидрофобных порах, ε_0 – электрическая постоянная вакуума, μ^0 – вязкость раствора электролита в порах мембраны, $D_{+,-}$ – коэффициенты диффузии ионов в порах, C_0 – равновесная концентрация электролита, F_0 – постоянная Фарадея, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура. Отметим, что аналогичные (1) формулы были также получены и в случае задания плотности заряда на поверхности как гидрофильных, так и гидрофобных пор мембраны.

Используя полученные выражения (1) для гидродинамической проницаемости мембраны L_{11} , электроосмотической (ЭО) проницаемости L_{12} и удельной электропроводности (ЭП) L_{22} , можно рассчитать плотность потока растворителя (воды) U и плотность электрического тока I в зависимости от приложенных градиентов давления и электрического потенциала:

$$U = -L_{11} \frac{dp}{dx} - L_{12} \frac{d\varphi}{dx}, \quad I = -L_{12} \frac{dp}{dx} - L_{22} \frac{d\varphi}{dx}. \quad (2)$$

На рис.1 показано поведение коэффициента электроосмотической проницаемости L_{12} и удельной электропроводности L_{22} в зависимости от равновесной концентрации C_0 электролита NaCl при общей пористости $m=0.4$ мембраны. Видно, что ЭО проницаемость L_{12} может менять знак и достигать минимального и максимального значений с ростом концентрации

электролита. Электропроводность L_{22} растет с концентрацией NaCl для выбранных здесь параметров системы.

Таким образом предложенная капиллярная модель позволяет рассчитать перенос растворителя через мембрану и плотность электрического тока при одновременном действии перепадов давления и электрического потенциала на мембране, имеющей произвольное долевое сочетание гидрофильных и гидрофобных пор разного размера, несущих электрический потенциал поверхности произвольного знака. Диэлектрические свойства заполненных раствором пор тоже могут отличаться.

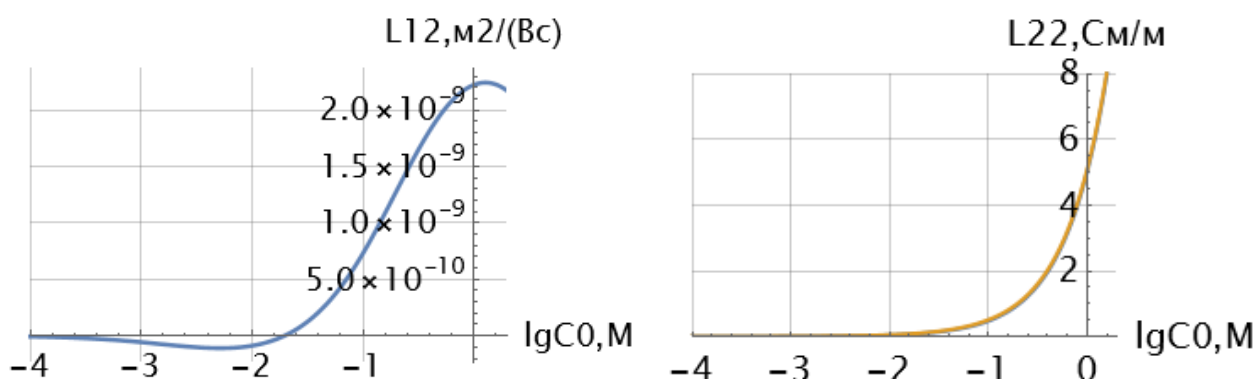


Рисунок 1. Зависимость коэффициента электроосмотической проницаемости L_{12} (слева) и удельной электропроводности L_{22} (справа) от концентрации электролита NaCl, $m_1=0.3$, $h_1=1\text{нм}$, $h_2=5\text{нм}$, $l=1\text{нм}$, $\mu^0=10^{-3}\text{Па}\cdot\text{с}$, $\varepsilon_1=80.4$, $\varepsilon_2=24.3$, $\zeta_1=-25\text{мВ}$, $\zeta_2=10\text{мВ}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда – грант № 23–19–00520, <https://rscf.ru/project/23-19-00520/>.

Литература:

1. *Uragami T., Saito M., Takigawa K.* Comparison of permeation and separation characteristics for aqueous alcoholic solutions by pervaporation and new evapomeation methods through chitosan membranes // *Macromol. Chem., Rapid Commun.* 1988. V.9. P.361–365.
2. *Виноградов И.И., Дрожжин Н.А., Кравец Л.И., Россоу А., Веришнина Т.Н., Нечаев А.Н.* Формирование гибридных мембран для обессоливания водных растворов методом мембранной дистилляции // *Коллоидн. Журн.* 2024. Т.86(5). С.533-548.
3. *Anamourlis C.* The cell membrane // *South Afr. J. Anaesth. Analg.* 2020. V.26(6-3). S1-7.

КОМБИНИРОВАННЫЙ МЕМБРАННЫЙ ПРОЦЕСС ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ АММОНИЯ ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ФОСФАТ СОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ

Н.Д. Письменская, В.А. Троицкий, К.В. Солонченко

ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

Аммонийный азот ($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$) является ценным удобрением и веществом, энергетическая емкость которого в два раза превосходит энергетическую емкость водорода [1]. Благодаря многотоннажности производства и многообразию применений он является распространенным компонентом многих сточных вод. Высокий потенциал аммонийного азота к эвтрофикации природных водоемов требует предотвращения его поступления в окружающую среду. Причем, на смену традиционные физико-химическим методам его извлечения приходят мембранные методы [2].

Целью исследования является оценка перспективности применения комбинации двух мембранных модулей – мембранного контактора жидкость-жидкость и электродиализатора-концентратора – для селективного извлечения и концентрирования аммонийного азота из многокомпонентного фосфат содержащего раствора.

Принцип селективного извлечения аммонийного азота с использованием гидрофобных газоразделительных мембран представлен на рис. 1.

В случае мембранного контактора питающий (NH_4^+ , K^+ , Cl^- , HPO_4^{2-} , pH 9.3) и принимающий (HCl , pH 3.0) растворы разделяли экспериментальные полуволоконные мембраны из полисульфона с кардинально отличающимися структурами. Одна из них (PSF1, ИНХС, Россия) имела крупнопористую подложку и плотный скин-слой, другая (PSF2, НСК, Россия) имела изотропную структуру с равномерно распределенными порами, диаметр которых был около 50 нм. Еще две коммерческие асимметричные мембраны из полиэфиримида (PEI, Air Products, США) или поливинилтриметилсилана (PVTMS, ИНХС, Кусковский химический завод, СССР) были взяты для сравнения.

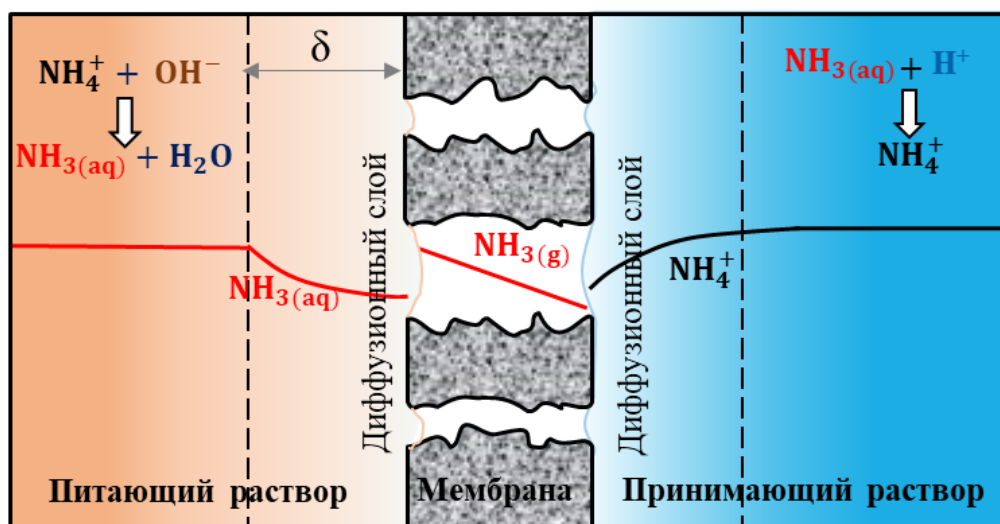


Рисунок 1. Схема распределения концентраций $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ в питающем и принимающем растворах, а также в разделяющей их гидрофобной газоразделительной мембране

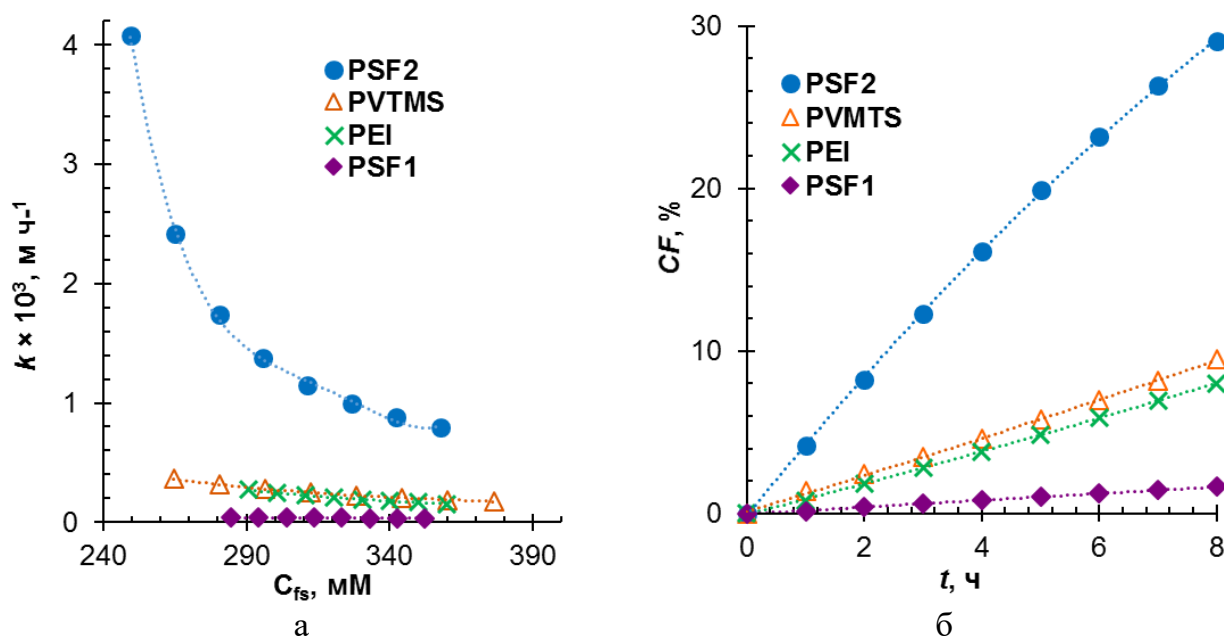


Рисунок 2. Зависимость коэффициентов массопереноса аммонийного азота через исследуемые мембраны от его концентрации в питающем растворе (а) и зависимость фактора извлечения аммонийного азота, CF, из питающего раствора в принимающий раствор от длительности эксперимента (б)

Показано (рис.2а), что в исследованном диапазоне концентраций аммонийного азота в питающем растворе (200 – 400 мМ или 3.5 – 7.0 г/л) экспериментальный образец PSF2 характеризуется коэффициентами переноса аммонийного азота $(1-4) \times 10^{-3}$ м/ч. Эти значения сопоставимы с коэффициентами массопереноса полволоконных мембран из поли(4-метил-1-

пентена), которые сейчас считаются наиболее перспективными материалами для применения в мембранных контакторах жидкость-жидкость [3]. В условиях проведения экспериментов из питающего раствора удастся извлечь от 8 (PSF1) до 29% находившегося в нем аммонийного азота (рис.2б). Причиной более скромных массообменных характеристик мембран PSF1, PEI и PVTMS с плотным скин-слоем по сравнению с симметричными изотропными мембранами, а также снижения коэффициентов массопереноса по аммонийному азоту с увеличением его концентрации в питающем растворе, по-видимому, является перекрывание нанопор мембран кластерами из молекул аммиака и воды, соединенных водородными связями. Для увеличения коэффициентов массопереноса полисульфоновых мембран, используемых в мембранных контакторах жидкость-жидкость, предстоит оптимизировать размеры и строение пор в этих мембранах.

Применение электродиализатора-концентратора с внешними коллекторами позволяет на порядок увеличить концентрацию NH_4Cl по сравнению с концентрацией этого электролита, достигнутой в принимающем растворе мембранного контактора.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект № 24-19-00451.

Литература:

1. Zhang X., Liu Y. Circular economy-driven ammonium recovery from municipal wastewater: State of the art, challenges and solutions forward // *Bioresour. Technol.*, 2021, V. 334, art.125231.
2. Zhu Y., Chang H., Yan Z., Liu C., Liang Y., Qu F., Liang H., Vidic R.D. Review of ammonia recovery and removal from wastewater using hydrophobic membrane distillation and membrane contactor// *Sep. Purif. Technol.* 2024, V. 328, art. 125094.
3. Aguilar-Moreno M., Lopez J., Guillen-Burrieza E., Reig M., Valderrama C., Cortina J. L., Ammonium recovery and concentration from synthetic wastewater using a poly(4-methyl-1-pentene) (PMP) liquid-liquid membrane contactor: flux performance and mass transport characterization, *Sep. Purif. Technol.*, 2023, V. 326, art. 124657

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА С ПРИМЕНЕНИЕМ СПЕЙСЕРОВ НОВОГО ТИПА И МЕМБРАН НА ОСНОВЕ СПЭЭК

**С.А. Мареев, М.С. Петряков, А.Э. Козмай, А.В. Клевцова, А.Г. Кислый, И.А. Мороз,
В.В. Плис, В.В. Гуляева, Викки Аннанд**

Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

В процессе электродиализа явление концентрационной поляризации оказывает значительное влияние как на скорость процесса, так и на энергозатраты, вследствие чего накладывает жесткие ограничения на операционные параметры системы, в первую очередь на рабочую плотность тока [1]. Для преодоления этих ограничений необходимо интенсифицировать массоперенос вблизи поверхности ионообменных мембран, что позволяет уменьшить толщину диффузионного слоя и, как следствие, увеличить потоки ионов к поверхности мембран и предельную плотность тока.

Применение спейсеров (турбулизаторов) является распространенной и эффективной стратегией для увеличения предельного тока в электродиализных системах [2]. Однако эффективность спейсера сильно зависит от его конфигурации. В частности, из литературы известно, что смещение волокон спейсера относительно середины канала может приводить к значительному изменению величины предельного тока. Стоит отметить, что этот эффект обнаружен сравнительно недавно [3] и требует детального экспериментального и теоретического изучения.

В данной работе было проведено 3D моделирование процесса электродиализа с применением нескольких разработанных конфигураций спейсеров. Перенос ионов в исследуемой области описывается системой уравнений Нернста-Планка, Навье-Стокса, материального баланса, законом Фарадея, при условии локальной электронейтральности и несжимаемости раствора. Задача решалась методом конечных элементов с использованием пакета программ COMSOL Multiphysics 5.5.

Все предложенные конфигурации отличаются простотой форм и легкостью серийного изготовления. Показано, что все разработанные типы спейсеров обеспечивают хорошее перемешивание раствора в канале электродиализатора, заполненном раствором бинарного электролита, а также минимальный экранирующий эффект. Смещение волокон спейсера к поверхности одной из мембран улучшает гидродинамические условия в канале. Этот эффект обусловлен высоким вкладом инерционной составляющей потока жидкости, которая

обеспечивает хорошую омываемость поверхности мембран. Зигзагообразная конфигурация спейсера также показала достаточно высокую эффективность.

Проведено экспериментальное исследование всех предлагаемых типов спейсеров в электродиализной ячейке с применением новых катионообменных мембран на основе СПЭЭК, разработанных в ходе выполнения проекта, и коммерческих анионообменных мембран. Полученные данные в большей степени подтвердили теоретические выводы. Экранирующий эффект новых спейсеров минимальный по сравнению с коммерческим образцом, энергозатраты на 20% меньше, а скорость обессоливания раствора на 15% выше.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 25-49-01075.

Литература:

1. *H. Strathmann* // Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications, Desalination. 264 (2010) 268–288.
2. *S.K.A. Al-Amshawee, M.Y. Bin Mohd Yunus* // Impact of membrane spacers on concentration polarization, flow profile, and fouling at ion exchange membranes of electrodialysis desalination: Diagonal net spacer vs. ladder-type configuration, Chem. Eng. Res. Des. 191 (2023) 197–213.
3. *B. Kim, S. Choi, V.S. Pham, R. Kwak, J. Han* // Energy efficiency enhancement of electromembrane desalination systems by local flow redistribution optimized for the asymmetry of cation/anion diffusivity, J. Memb. Sci. 524 (2017) 280–287.

СИНТЕЗ ИОНИТОВ НА ОСНОВЕ АНИЛИНА ДЛЯ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН

Ё.Ш. Бозоров¹, Х.Х. Тураев¹, Т.В.Плиско², Т.А.Глевицкая², Р.В. Аликулов¹,

Ш.А. Касимов¹

¹*Термезский государственный университет, Термез, Узбекистан*

²*Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Республика Беларусь*

В настоящее время одной из наиболее актуальных глобальных экологических проблем является очистка воды, используемой для питьевых и промышленных целей, от различных загрязнений и ее повторное использование. Растет потребность в разработке ионообменных и мембранных технологий для процессов фильтрации и ионного обмена с целью очистки, и доведения воды, используемой во всех отраслях промышленности, до требуемого уровня [1].

Различные сополимеры ионообменных смол на основе эпихлоргидрина давно используются в промышленности, обеспечивая высокую ионообменную емкость. Ионообменные сополимеры на основе ЭХГ и аминов являются селективными и простыми в производстве продуктами. Эти материалы также используются в синтезе модифицированных мембран из-за простоты их переработки в различные ионообменные смолы [2]. Поскольку ЭХГ содержит эпоксидные и хлорные группы, его соединения используются в различных областях синтеза, и существует еще много неисследованных возможностей. Синтез ионообменников, комплексов и ионообменных мембран на основе ЭХГ и аминосоединений развивается с высокой эффективностью. Например, также синтезированы его ионообменные сополимеры на основе мочевины и дифениламина [3].

Для подготовки диглицидиланилин-аминоуксусной кислоты (ДГАМС) ионит необходимы следующие материалы и оборудование. Эпихлоргидрин 94%, анилин (АН) 90%, Аминоуксусная кислота (АМУК) 99%, полиэтиленполиамин (ПЭПА) 94% и дистиллированная вода. Колбы и магнитная мешалка для проведения реакционных процессов.

Сначала колбу ставили на магнитную мешалку, а сверху устанавливали обратный холодильник. Затем 11 г АН помещают в колбу, перемешивают при температуре 30 °С в течение 10 минут и заливают 115 г дистиллированной воды. На следующем этапе температуру повышали до 60–65 °С и в течение 2 часов по каплям добавляли 37 г ЭХГ. Полученный материал затем перемешивали при этой температуре в течение 5,5 часов. К полученному продукту конденсации порциями в течение 4,5 часов добавляли еще 11 г 41%-ного раствора щелочи. Затем через полученный раствор в течение 2 часов пропускали карбонатный газ для

нейтрализации образовавшегося продукта конденсации. На следующем этапе образовавшаяся ДГЛА смола оседала на дно раствора, а полученное вещество трижды промывали дистиллированной водой. На следующем этапе полученный продукт перемешивали при температуре 40-45 °С, а затем к нему добавляли раствор ПЭПА и аминокислоты. Затем температуру повышали до 55-50 °С и образовывался иммобилизованный ионит ДГАМС. ДГАМС тщательно промывали и высушивали в печи при температуре 45–50 °С до получения красновато-желтого продукта. Схема реакции синтеза ДГАМС представлена на рисунке 1.

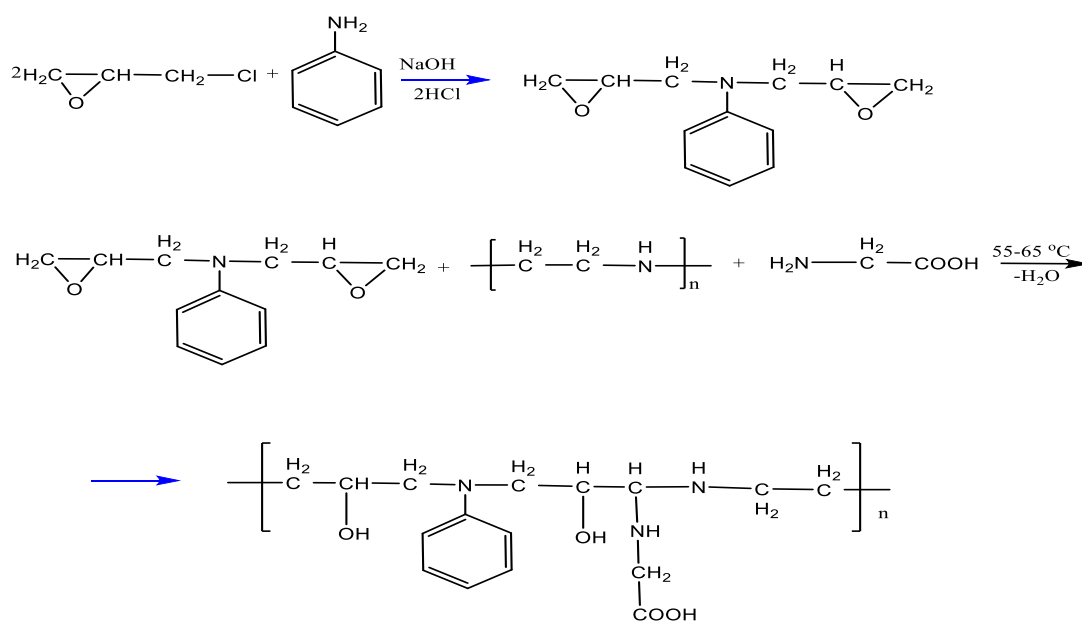


Рисунок 1. Схема реакции образования ионита ДГАМС

ИК-спектроскопический анализ исходных материалов проводился совместно с ДГАМС, результаты представлены на рисунках 2 и 3.

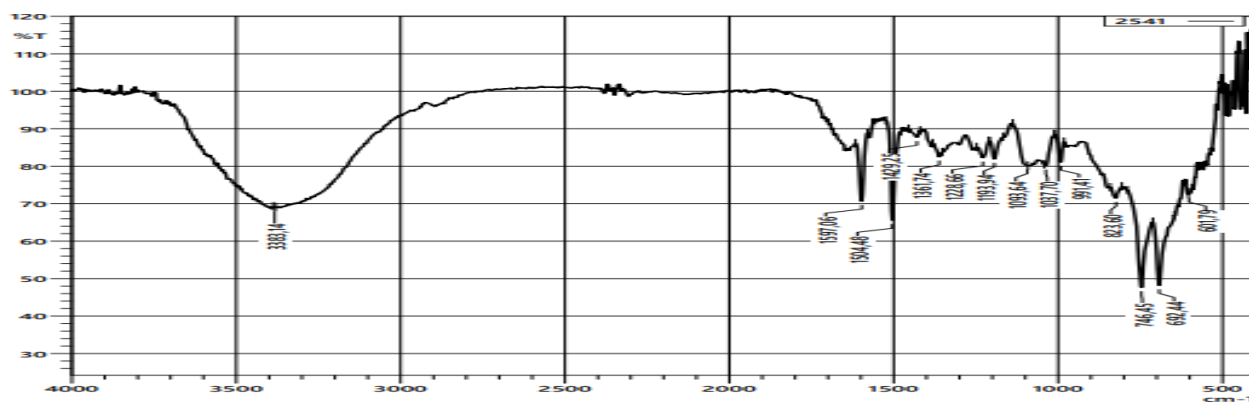


Рисунок 2. ИК-спектр ДГЛА.

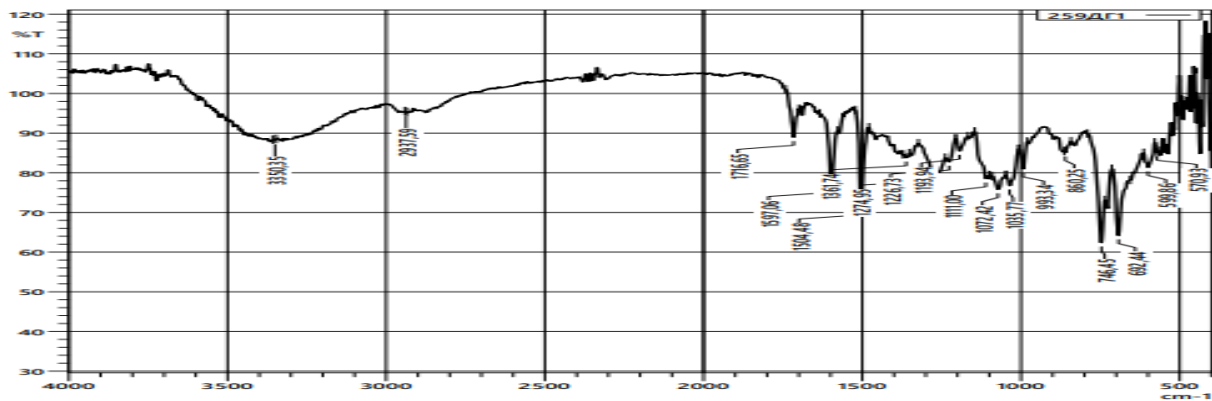


Рисунок 3. ИК-спектр ДГАМС.

Таблица 1. Частоты колебаний в ИК-спектре исходных материалов и полученного сорбента.

Частоты колебаний в ИК-спектре, см-1		Классификация вибрации
ДГЛА	ДГАМС	
3383,14	3350,35	$\nu_{\text{-C-OH}}$
	2937,59	ν_{COOH}
1597,06	1597,06	$\nu_{\text{-C=C-}}$
1554,48		Вторичная δ_{CH_2}
	1504,48	$\nu_{\text{-CH}_2-}$
1361,74	1361,74	$\nu_{\text{Ar-N<}}$
	1274,95	$\nu_{\text{R-N-R}}$
746,45	746,45	δ_{CH} внешняя вибрация

Литература:

1. Sadik Rahman, Sajjad AhmadSiddiqi, Abdullah Al-Mamun, Tahereh Jafary // Desalination, 2022, Vol.532, p 115708.
2. Х.Х. Тураев, Ё.Ш. Бозоров, А.Т. Жалилов, Р.В. Аликулов, Ш.А. Касимов, М.У. Каримов. // Multidisciplinary Journal of Science and Technology, 2024 Vol. 4, p. 3.
3. Бозоров У., Тураев К., Джалилов А., Аликулов Р., Умбаров I., Хаитов В., Ахатов J., Уралов N. //Вестник. Серия Физическая (ВКФ). 2024. 91, 4 (дек. 2024).

**МЕМБРАННЫЙ ЦЕНТР ИНХС РАН:
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ И ПРИКЛАДНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ**

**А.В.Волков, А.Ю.Алентьев, Т.С.Анохина, С.Д.Баженов, И.Л.Борисов, В.В.Волков,
Е.А.Грушевенко, Э.Г.Новицкий, В.В.Тепляков М.Г.Шалыгин, А.А.Юшкин**

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

Мембранный центр ИНХС РАН был создан 15 июля 1993 года в целях укрепления работ, проводимых в Институте нефтехимического синтеза им.А.В.Топчиева АН СССР в области мембранной науки, создания научных основ мембранного разделения, разработки новых разделительных мембран и более широкого использования мембранных методов разделения. Исторически одним из основных научных направления исследований является газоразделение. Этому способствовали работы группы молодых ученых под руководством Сергея Гариевича Дургарьяна в конце 1960-х в области кремнийорганических полимеров винилового ряда, в результате которых был синтезирован новый высокопроницаемый мембранный материал поливинилтриметилсилан (ПВТМС). В рамках международного сотрудничества с Францией на основе ПВТМС была разработана технология получения асимметричной плоской мембраны для разделения газов. Позднее в рамках созданного консорциума, включавшего отраслевые НИИ и промышленные предприятия под общим руководством ИНХС АН СССР («ВНИИКРИОГЕНМАШ», «НИИХИММАШ», «Редкинский опытный завод», «Куковский химический завод») было запущено первое в мире производство газоразделительных мембран плоского типа. Последняя комплектная установка регенерации водорода из продувочных газов производства аммиака с использованием ПВТМС мембран (совместная разработка НПО «КРИОГЕНМАШ» и НПО «НИИХИММАШ») выработала свой ресурс в 2006 г. на Невинномысском ПО «Азот».

В настоящее время продолжаются фундаментальные работы по мембранному материаловедению в области газоразделения, которое проводится в плотной кооперации с ведущими Институтами РАН и ВУЗами. Постоянно пополняющаяся База данных ИНХС РАН «Газоразделительные параметры стеклообразных полимеров» содержит информацию о газотранспортных свойствах более 1800 стеклообразных полимеров, что позволяет проводить исследования по прогнозированию свойств на основе структуры полимера с помощью аддитивных методов (упрощенная модель) и машинного обучения (нейросеть). Еще одним важным направлением является разработка теоретических подходов по оценке газотранспортных и селективных свойств полимерных мембран для широкого спектра газов с помощью групповых вкладов, а также предсказания разделения смесей газов для мембранных

материалов на основе значений проницаемости индивидуальных газов. В частности, была проведена работа по оценке коэффициентов проницаемости аммиака для большого массива полимерных материалов с целью определения возможности их использования в качестве альтернативы металлическим мембранам для выделения водорода при разложении аммиака. В результате совместных работ с ИНЭОС РАН было показано, что полинафтоиленбензимидазолы (ПНБИ) могут быть использованы для высокотемпературного выделения водорода, в частности, значение селективности разделения смеси водород/диоксид углерода (состав 70:30) превышает 900 при температуре 250 °С.

Немаловажным аспектом мембранных технологий является переход от мембранного материала к высокопроницаемой мембране и модулю на их основе. За последние три года был проведен комплекс исследований, в результате которых были разработаны газоразделительные полуволоконные мембраны на основе полисульфона российского производства (АО «Институт пластмасс имени Г.С.Петрова»), демонстрирующие характеристики на уровне мировых производителей. и Также были созданы опытные мембранные модули на их основе для решения задач выделения водорода из смеси с метаном в процессе пиролиза метана, и разделения компонентов воздуха.

В направлении баромембранных процессов, большое внимание уделяется разработке мембран и процессов разделения неводных сред. Для решения задачи баромембранного разделения вязких углеводородных сред были разработаны мембраны на основе полиакрилонитрила (ПАН) (производство АО «ВНИИСВ») с размером пор, варьируемым в диапазоне от 4 до 60 нм. Полученные мембраны продемонстрировали хорошую устойчивость к засорению, обеспечив удаление основных загрязнений разбавленного отработанного моторного масла с величиной задерживания до(?) 96%.

Весьма амбициозной задачей является поиск энергосберегающих процессов в нефтепереработке. В качестве малоэнергоемкой альтернативы ректификации сегодня активно развивается подход применения ультрафильтрации (УФ) для разделения сырой нефти. Было показано, что с помощью ПАН мембран удастся практически полностью выделять асфальтены, а также тяжелые нефтяные фракции с молекулярной массой от 400-600 г/моль (мазут). Технологическая катастрофа с аварией двух танкеров в Черном море в 2024 году показала актуальность применения мембранной фильтрации для решения задачи разделения водно-нефтяных эмульсий.

Совместно с Кабардино-Балкарским государственным университетом им.Х.М.Бербекова ведутся совместные исследования по созданию полуволоконных фильтрационных мембран на основе полифениленсульфона (ПФСФ), устойчивых к

высокотемпературной стерилизации, что делает особенно актуальным их применение в пищевой промышленности и медицине.

Оптимальная морфология мембран, определяющая их разделительные и эксплуатационные характеристики, закладывается на стадии их получения. Однако поиск условий формования является трудоемким и длительным процессом, требующим большого расхода материалов. В ИНХС РАН были разработаны экспериментальные методы исследования процесса формирования структуры мембран, позволяющие существенно сократить время на разработку рецептуры прядильного раствора и подбора параметров формования мембран. Кроме того, разработанные методы и накопленный за время их применения массив данных позволяют прогнозировать пористую структуру будущей мембраны и ее транспортные свойства на основе характеристик раствора полимера и условий формования.

Сегодня Мембранный центр ИНХС РАН является крупнейшим российским научным центром в области исследования и разработки мембран, успешность научной работы которого определяется огромным накопленным опытом, высококвалифицированными сотрудниками и кооперацией с научными и образовательными организациями, а также компаниями.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ПОРИСТОЙ МЕМБРАНЫ-ПОДЛОЖКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАН ДЛЯ НАНОФИЛЬТРАЦИИ

**Т. В. Плиско, Е. С. Бурть, М.В. Давыдова, М.С. Макарова, С.С. Шиканов,
А. В. Бильдюкевич**

Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Современными и наиболее эффективными мембранами для нанофильтрации и обратного осмоса являются тонкопленочные композиционные мембраны (ТКМ), состоящие из очень тонкого плотного и аморфного селективного слоя полиамида (ПА) ($<0,2$ мкм) и пористой мембраны-подложки [1, 2]. В большинстве случаев тонкий слой на основе ПА формируется методом межфазной поликонденсации (МП) [1, 2]. Слой ПА является селективным слоем, который определяет проницаемость и селективность композиционной мембраны. Известно, что на формирование тонкого селективного слоя композиционных мембран методом МП оказывают влияние такие факторы как (1) структура и физико-химические свойства мембраны-подложки (степень пористости, средний размер пор, степень гидрофильности, степень шероховатости, химический состав поверхности, заряд); (2) природа и концентрации амина и хлорангидрида; (3) природа и структура промежуточного слоя; (4) введение добавок в селективный слой (наночастицы, металл-органические каркасные полимеры, поверхностно-активные вещества, низкомолекулярные вещества и т.д.). Установлено, что количество молекул амина, участвующих в реакции МП, и скорость диффузии молекул амина к межфазной поверхности существенно зависят от физико-химических свойств мембраны-подложки.

В работе проведено комплексное исследование влияния различных типов модификации мембраны-подложки на основе полисульфонов в форме листовых и полуволоконных мембран на формирование селективного ПА слоя методом МП. В докладе рассмотрено влияние модификации мембраны-подложки при (1) введении в формовочный раствор амфифильных блок-сополимеров этиленгликоля и пропиленгликоля различной молекулярной массы, длины блоков и соотношения блоков, (2) модификация мембраны-подложки на основе полисульфона посредством введения полиэлектролитов в осадительную ванну при получении мембран методом мокрого формования, влияние формирования промежуточных слоев на основе (3) полианилина и (4) полидопамина методом окислительной полимеризации с последующей адсорбцией, влияние формирования промежуточных слоев на основе (4) полидиаллидиаммоний хлорида (ПДАДМАХ), (5) циклодекстринов, (5)

микrokристаллической целлюлозы (МКЦ) методом адсорбции и (6) каркасного дендримера с жесткими ароматическими фрагментами методом клик-реакции через образование диазониевых солей в режиме динамического нанесения.

Впервые выявлено влияние молекулярной массы сополимера полиэтиленгликоля (ПЭГ)-полипропиленгликоля (ППГ)-ПЭГ, содержания блоков ПЭГ и концентрации сополимера в формовочном растворе полифениленсульфона на структуру, степень гидрофильности и транспортные свойства ультрафильтрационных и композиционных нанофильтрационных мембран. Установлено, что увеличение содержания блоков ПЭГ и молекулярной массы ПЭГ-ППГ-ПЭГ приводит к увеличению размера пор, степени пористости и степени гидрофильности селективного слоя ультрафильтрационных мембран, результатом чего является формирование более тонкого и однородного слоя ПА селективного слоя с более высокой степенью сшивки композиционных мембран для нанофильтрации, полученных методом МП. Установлено, что проницаемость композиционных мембран для нанофильтрации увеличивается с ростом содержания ПЭГ блоков от 10 до 80 мас.% и увеличением молекулярной массы блок-сополимера ПЭГ-ППГ-ПЭГ. Показано, что модификация мембраны-подложки введением амфифильных блок-сополимеров ПЭГ-ППГ-ПЭГ в формовочный раствор приводит к повышению селективности и устойчивости к загрязнению (коэффициент восстановления потока по бычьему сывороточному альбумину составляет 99-100%) композиционных мембран для нанофильтрации. Выявлено, что модификация мембраны-подложки блок-сополимером ПЭГ-ППГ-ПЭГ ($M_n = 5\,000 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, содержание блоков ПЭГ- 80 мас.%) приводит к получению мембран с лучшим сочетанием удельной производительности и селективности.

Установлено, что введение ПДАДМАХ в осадительную ванну и увеличение его концентрации до 0,15 мас.% приводит к снижению удельной производительности по воде с $260 \text{ л} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ до $177-198 \text{ л} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$, повышению коэффициента задерживания поливинилпирролидона К-30 ($M_n = 40\,000 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$) с 77% до 80-86% и гидрофилизации мембраны-подложки (угол смачивания по воде уменьшается с 55° до $30-52^\circ$). Установлено, что введение ПДАДМАХ в осадительную ванну при получении мембраны-подложки методом инверсии фаз приводит к значительному повышению проницаемости композиционных мембран за счет снижения толщины ПА слоя и увеличению коэффициента задерживания по сульфатам магния и кальция, хлоридам магния и кальция, хлориду натрия, красителям благодаря увеличению степени сшивания ПА слоя и увеличению его положительного заряда.

Показано, что формирование промежуточного слоя на основе β -циклодекстрина и повышение концентрации в водном растворе приводит к увеличению удельной

производительности композиционных мембран в 1,5 раза с 48 до 71 л·м⁻¹·ч⁻¹ (при ΔP=0,5 МПа). Установлено, что формирование промежуточного слоя на основе β-циклодекстрина приводит к повышению коэффициента задерживания композиционных мембран по сульфату магния с 82% для немодифицированной мембраны до 86-99,9%, по хлориду магния с 79% до 80-92%. Установлено, что формирование промежуточного слоя из водного раствора гидроксипропил- β-циклодекстрина приводит к повышению удельной производительности и коэффициента задерживания полученных композиционных мембран по MgSO₄, NaCl, MgCl₂ и LiCl. Выявлено, что удельная производительность по воде НФ мембран с промежуточным слоем на основе МКЦ значительно выше (в 2,6-5,3 раз) по сравнению с мембраной без промежуточного слоя. Выявлено, что формирование промежуточного слоя на основе МКЦ приводит к повышению коэффициента задерживания мембран по MgSO₄ до 99,99%.

Таким образом, модификация мембраны-подложки является эффективным способом регулирования процесса формирования тонкого селективного слоя методом межфазной поликонденсации, что позволяет увеличить проницаемость и селективность композиционных мембран для нанофильтрации.

Литература:

1. Zhao, K., Cheng, J., Wang, P., Hou, H., An, L., Yao, J., Han, Y., Liu, D., Ma, J., Liu, J., Wang, W., // Separation and Purification Technology, 2024, V. 345, P. 127445.
Fang, Y., Zhu, C.-Y., Han, X., Ma, Z.-Y., Yang, H.-C., Zhang, C., Liang, H.-Q., Yang, X., Xu, Z.-K., // Langmuir, 2024, <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.4c01985>.

RESEARCH ON MEMBRANE TECHNOLOGIES: SUSTAINABLE SOLUTIONS FOR ADVANCED SEPARATION PROCESSES

Anastasia Penkova, Mariia Dmitrenko, Anna Kuzminova

St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia

Membrane technologies hold significant potential and demonstrate wide applicability across various industrial and scientific fields. These processes are extensively employed for diverse separation tasks, with current research primarily focused on enhancing membrane system performance and developing novel high-efficiency membranes with superior selectivity and permeability. Such advancements drive innovation in separation and purification technologies, offering sustainable solutions for multiple industries.

A growing area of interest in membrane research involves the development of biopolymer-based membranes. Biopolymers, such as sodium alginate, chitosan, and cellulose derivatives, are increasingly utilized due to their inherent hydrophilicity, biocompatibility, and environmental sustainability. Compared to conventional synthetic polymers, biopolymers present a cost-effective alternative, reducing both raw material expenses and environmental impact. Continued exploration in this field is expected to yield innovative membrane solutions that enhance separation efficiency while supporting eco-friendly industrial practices.

This work is dedicated to the development of membrane materials from biopolymers for applications in pervaporation, nanofiltration, and ultrafiltration. A key objective was to investigate the effects of preparation conditions, additives, and modifiers—as well as their synergistic combinations—on the structural, physicochemical, and transport properties of the membranes. To optimize performance, both bulk and surface modification techniques were employed, allowing precise control over membrane surface hydrophilicity/hydrophobicity and inner structure. The modifications were characterized using a set of analytical methods, including spectroscopy (FTIR, XRD), microscopy (SEM, AFM), thermogravimetric analysis (TGA), and contact angle measurements. The impact on membrane performance was evaluated by assessing their efficiency in various separation processes, with a focus on permeability, selectivity, and long-term stability.

This research contributes to the advancement of sustainable membrane technologies, offering insights into the design of high-performance biopolymer membranes for industrial and environmental applications.

This work was supported by a grant of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation for large scientific project in priority areas of scientific and technological development [grant number 075-15-2024-553].

The experimental work was facilitated by the equipment from the Resource Centers for Nanotechnology, Magnetic Resonance, Cryogenic Department, Thermogravimetric and Calorimetric Research Centre, Chemical Analysis and Materials Research Centre, and Centre “Nanofabrication of Photoactive Materials (Nanophotonics)” at the St. Petersburg State University..

КОМПОЗИТНЫЕ ТРЕКОВЫЕ МЕМБРАНЫ: НОВЫЙ КЛАСС ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ В СФЕРЕ ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

А.А. Машенцева¹, С.Р.Ракишева¹, М. Барсбай², А.М. Жумабаев¹, Д.Т. Нурпейсова¹,

Э.Төлеген¹

¹*Институт ядерной физики МЭ РК, Алматы, Казахстан*

²*Университет Хаджеттепе, Анкара, Турция*

Полимерные трековые мембраны (ТМ) за последние несколько десятилетий перестали считаться просто фильтрационным материалом и нашли практическое применение в самых разнообразных направлениях современного материаловедения: сенсорики, катализ, энергетика, биомедицинские применения и т.д. [1,2]. Направленная модификация поверхности и каналов ТМ функциональными мономерами позволяет не только улучшить фильтрующие свойства мембран, но и открывает значительные перспективы их применения процессах мембранной дистилляции, разделения водно-масляных смесей и т.д. [3].

Отдельным классом в широком ассортименте ТМ являются композитные ТМ (КТМ), которые помимо полимерной пористой подложки из ТМ также содержат различные наполнители (наночастицы, нанотрубки и нанопроволоки и т.д.). Для получения КТМ применяются несколько основных стратегий синтеза, подробно описанных в обзорной работе [4]. Успешная комбинация физико-химических характеристик ТМ и размерных свойств наполнителей КТМ обеспечивают им широкий круг применения.

В данной работе представлены результаты многолетних исследований, проводимых на базе технологической лаборатории ТМ Института ядерной физики МЭ РК. Нами были успешно отработаны методики синтеза КТМ на основе микро- и наноструктур на основе металлов подгруппы меди с использованием подходов химического темплатного и радиационно-химического синтеза. Полученные композиты были успешно протестированы в качестве катализаторов различных химических реакций, причем, основной упор был сделан на разложение токсичных и опасных для окружающей среды химических соединений. Так, композиты состава Cu@PET Cu/CuO@PET продемонстрировали высокую каталитическую активность в реакции разложения различных нитрофенолов [5] и аминометилирования ацетофенона (реакция Манниха) [6]. Такие КТМ также успешно катализируют реакции по восстановлению ионов Cr(VI) и Fe(III) [7].

Применение методов гальванического замещения позволяет синтезировать многокомпонентные КТМ, которые за счет синергетического эффекта обладают

улучшенными каталитическими характеристиками [8]. Так ранее было продемонстрировано, что композиты смешанного состава $\text{Cu}/\text{Ni}_2\text{O}_3@\text{PC}$ удаляют 59.15% антибиотика фторхилонового ряда - норфлоксацина, в то время как $\text{Ni}_2\text{O}_3@\text{PC}$ и $\text{Cu}@\text{PC}$ всего лишь 47.04 и 34.55% соответственно [9]. Композиты состава $\text{Cu}/\text{CuO}@\text{PC}$ не только обеспечивают удаление 96.8% антибиотика макролидного ряда - рокситромицина при фотокаталитическом разложении, но и могут действовать как эффективный композитный сорбент, демонстрируя сорбционную емкость порядка 410 мг/г при pH 5.5 [10].

КТМ на основе микротрубок меди являются также эффективными сорбентами ионов тяжелых металлов. Так, было рассмотрено влияние природы агента-восстановителя на эффективность сорбции ионов Pb(II) и As(III) (рисунок 1) и установлено, что композиты, синтезированные с использованием нетоксичного восстановителя аскорбиновой кислоты демонстрируют более высокие значения сорбционной емкости по сравнению с остальными образцами.

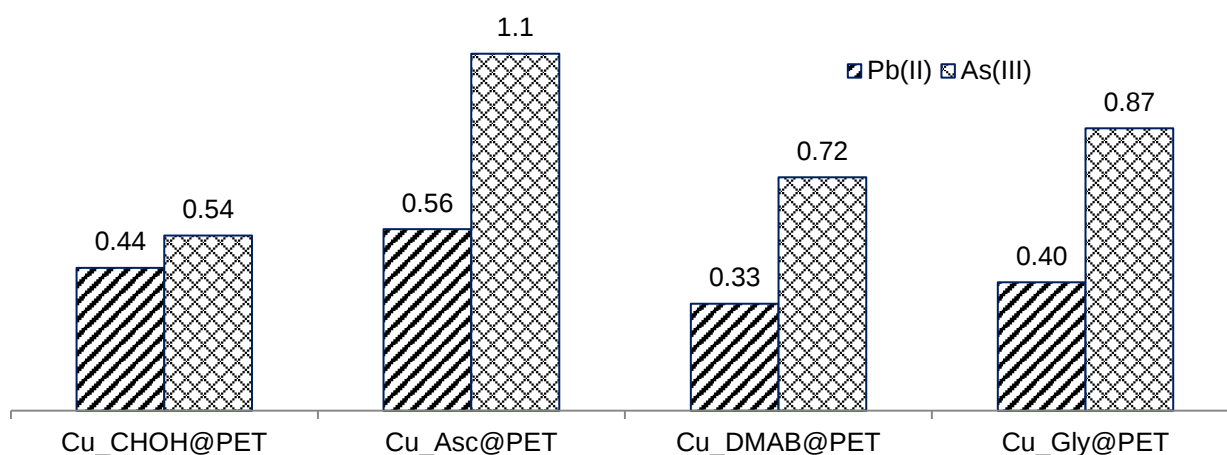


Рисунок 1. Сорбционная емкость композитных сорбентов состава $\text{Cu}@\text{PET}$ (мкг/г).

Таким образом, можно сказать, что потенциал КТМ обширен, и текущие исследования и разработки направлены на преодоление текущих ограничений и расширение применения подобных композитов. Достижения в области нанотехнологий, материаловедения, микрофлюидных систем и методов изготовления, вероятно, приведут к созданию еще более сложных и высокопроизводительных КТМ. Такие инновации, как 3D-печать и методы самосборки, могут предоставить новые пути для изготовления КТМ со сложными структурами и функциональными возможностями, превращая эти пористые композитные мембраны в сложные устройства с быстрыми, встроенными, портативными и удобными для пользователя возможностями. Исследование новых материалов и методов функционализации

еще больше расширит возможности КТМ сделав их более адаптивными и эффективными для более широкого спектра применений.

Работы выполнены в рамках проекта ГФ АР23487226, финансируемого МНиВО РК

Литература:

- 1 *Apel P.Y.* // Mater. Chem. Phys. 2025. V. 338. P. 130681.
- 2 *Zhumanazar N., Korolkov I. V., Yeszhanov A.B., Shlimas D.I., Zdorovets M. V.* // Sensors Actuators A Phys. 2023. V. 354. P. 114094.
- 3 *Muslimova I.B., Zhumanazar N., Melnikova G.B., Yeszhanov A.B., Zhatkanbayeva Z.K., Chizhik S.A., Zdorovets M. V., et al.* // RSC Adv. 2024. V. 14. P. 14425–14437.
- 4 *Mashentseva A.A., Sutekin D.S., Rakisheva S.R., Barsbay M.* // Polymers. 2024. V. 16. P. 2616.
- 5 *Mashentseva A.A., Barsbay M., Zdorovets M. V., Zheltov D.A., Güven O.* // Nanomaterials 2020. V. 10. P. 1552.
- 6 *Yeszhanov A.B., Mashentseva A.A., Korolkov I. V., Gorin Y.G., Kozlovskiy A.L., Zdorovets M. V.* // Chem. Pap. 2018. V. 72. P. 3189–3194.
- 7 *Mashentseva A.A., Aimanova N.A., Parmanbek N., Altynbaeva L.S., Nurpeisova D.T.* // Bull. Karaganda Univ. “Chemistry” Ser. 2022. V. 107. P. 227–238.
- 8 *Altynbaeva L., Barsbay M., Aimanova N., Jakupova Z., Nurpeisova D., Zdorovets M., Mashentseva A.* // Nanomaterials 2022. V. 12. P. 1724.
- 9 *Mashentseva A.A., Nurpeisova D.T., Barsbay M.* // RSC Adv. 2024. V. 14. P. 4424–4435.
- 10 *Nurpeisova D.T., Mashentseva A.A., Abuova F., Aleskhanova S.H., Barsbay M.* // Results Mater. 2025. V. 26. P. 100677..

ПОГРУЖНЫЕ АРМИРОВАННЫЕ МЕМБРАНЫ ИЗ АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ БИОЦИДНЫМИ СОСТАВАМИ НА ОСНОВЕ ЛЕСОХИМИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

Т.А. Глевицкая¹, И.А. Латышевич¹, Е.И. Гапанькова¹, В.С. Каючкина¹, Е.А. Назаров¹,

Г.С. Мельникова², Х.Х. Тураев³, Ш.А.Касимов³, А.В. Бильдюкевич¹

¹ГНУ «Институт физико-органической химии НАН Беларуси», Минск, Беларусь

²ГНУ «Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси», Минск, Беларусь

³Термезский государственный университет, Термез, Республика Узбекистан

Армированные мембраны из ацетата целлюлозы (АЦ) сочетают в себе высокие транспортные характеристики и устойчивость к засорению и поэтому являются достаточно перспективным материалом для производства погружных мембранных модулей для ультрафильтрации [1]. В то же время мембраны на основе АЦ склонны к биодegradации из-за низких антибактериальных свойств, что существенно ограничивает их применение. Наиболее оптимальным методом придания антимикробных свойств АЦ-мембранам является введение антибактериальных добавок в состав формовочного раствора [2]. В данной работе с целью улучшения устойчивости АЦ-мембран к биодegradации в качестве добавок в формовочный раствор использовали имидо-амиды канифолетерпеномалеиновых аддуктов (ИА-КТМА) – природные антибактериальные вещества. Концентрация биоцида в формовочном растворе составляла 0,5-2,0%.

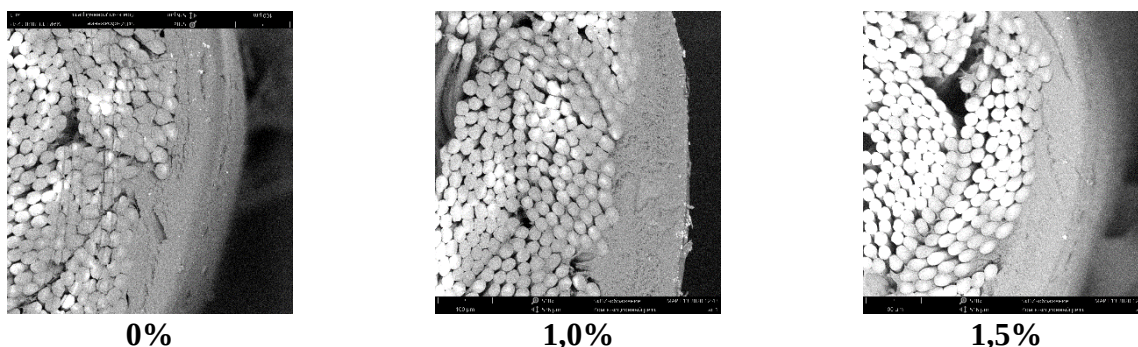


Рисунок 1. Электронные микрофотографии армированных АЦ-мембран, модифицированных ИА-КТМА

Установлено, что введение 0,5-1,5% ИА-КТМА в состав формовочного раствора не сказывается на структуре поперечного сечения мембран (рис.1), при этом регистрируется снижение значений среднеквадратичной (R_q) и средней арифметической шероховатости поверхности (R_a) с 6,4 до 1,3 нм и 5,3 до 1,6 нм соответственно. Успешная модификация АЦ-мембран подтверждена результатами ИК-спектроскопии (рис.2). На ИК спектрах

модифицированных мембран, помимо характеристических полос, свойственных функциональным группам ацетата целлюлозы, дополнительно регистрируются полосы поглощения при 3300 см^{-1} и 1700 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям амидной и имидной групп соответственно. Введение ИА-КТМА не сказывается на транспортных свойствах мембран: удельная производительность мембран по воде для всех образцов составляет $180\text{--}204\text{ л/м}^2\text{ч}$, коэффициент задержания по BSA – $96\text{--}99\%$.

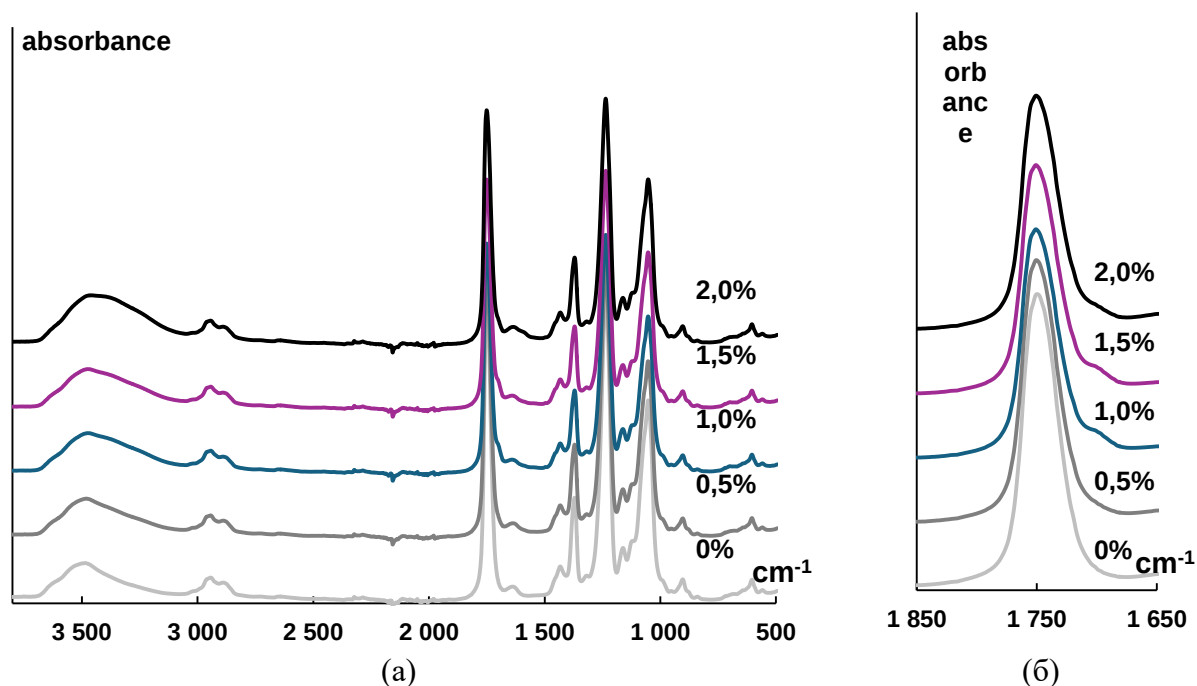


Рисунок 2. ИК-спектры (а) и фрагменты ИК-спектров (б) селективной поверхности исходной АЦ-мембраны и мембран, модифицированных 0,5-2,0% ИА-КТМА.

Результаты исследования антимикробной и фунгицидной активности ИА-КТМА приведены на рис.3. Показано, что введение 1,0-1,5% ИА-КТМА в формовочный раствор эффективно задерживает рост дрожжеподобных грибов и подавляет рост бактерий.

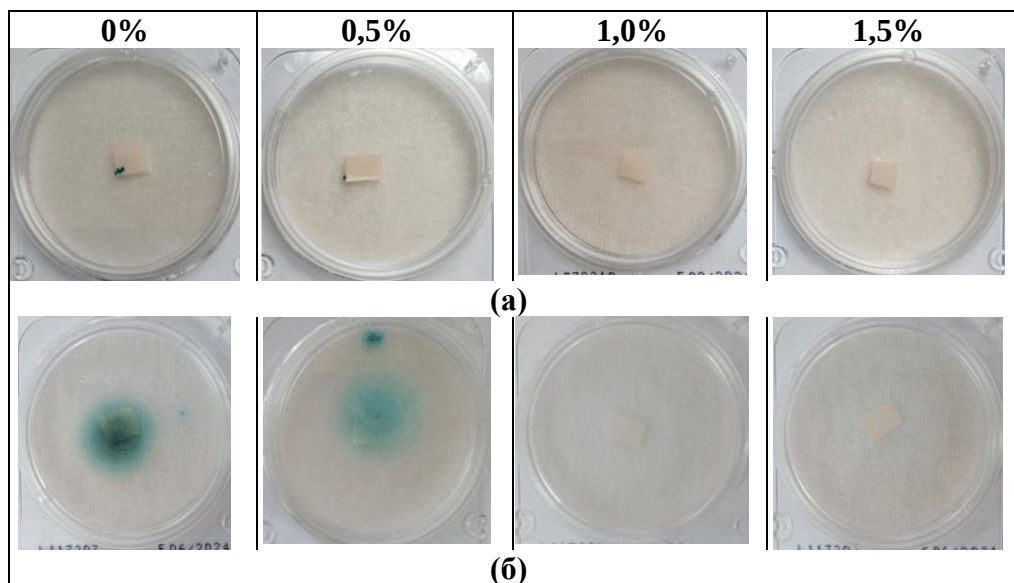


Рисунок 3. Результаты исследования антибактериальных свойств **(а)** по отношению к тест-бактериям *S. aureus*, и фунгицидной активности **(б)** АЦ-мембран по отношению к тест-штаммам *Candida albicans* в зависимости от концентрации ИА-КТМА.

Проведены сравнительные исследования разработанных армированных АЦ-мембран (модифицированных 1,5% ИА-КТМА) в процессе ультрафильтрации циркуляционного активного ила с влажностью 99% и зольностью 23% (источник очистные сооружения УП «Минскводоканал») при различных режимах (время фильтрации, ТМР, степень концентрирования и др.), табл.1. Выявлено, что в процессе очистки сточных вод разработанные армированные АЦ-мембраны не уступают исходным. В процессе фильтрации удается снизить мутность, цветность и общее содержание органического углерода циркуляционного активного ила до уровня, приемлемого для возвращения воды в природные водоемы.

Таблица 1. Результаты очистки циркуляционного активного ила при помощи погружных мембран

Материал мембраны	Мутность, NTU	C(Fe), мг/л	C(Ca), мг/л	C(Mg), мг/л	C(Cu), мг/л	C(Zn), мг/л	C(Al), мг/л	ТОС, мг/л	IC, мг/л
АЦ	4,4	0,03	41,4	31,4	0,01	0,15	0,02	12,4	49,8
АЦ-ИА-КТМА(1,5%)	4,1	0,02	34,4	28,3	0,02	0,14	0,02	14,6	59,0

Литература:

1. Zhao W., Sun G., Chen K. Eds., Fabrication of robust homogeneous braid reinforced CA hollow fiber membranes with enhanced hydrophilicity. 2023.
2. Ahmad A., Jamshed F., Riaz T., Waheed S., Sabir A., AlAnezi A., Jamil T.// Carbohydrate polymers, 2016, V.149, P.207-216.

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИТНЫХ СОРБЕНТОВ ИОНОВ U(VI) НА ОСНОВЕ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН

С. Р. Ракишева^{1,2}, А.Н. Алимханова², Ф. У. Абуова², М. Барсбай³, А.А. Машенцева¹

¹*Институт ядерной физики МЭ РК, Алматы, Казахстан*

²*ЕНУ им. Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан*

³*Университет Хаджеттепе, Анкара, Турция*

Трековые мембраны представляют собой уникальный класс полимеров, обладающих высокой пористостью и активной площади поверхности [1]. Композитные трековые мембраны имеют повышенный интерес в науке из-за потенциала в применении в катализе, сорбции, сенсорах, и источников энергии [2]. С развитием атомной промышленности в Казахстане возросла необходимость в разработке методов очистки водных сред от радиоактивных элементов таких как уран. Наличие урана и его соединений в водной среде и питьевой воде может приводит к росту онкологических заболеваний, проблеме работы почек и др. [3]. Ранее сообщалось об эффективной сорбции соединений урана с помощью металлоорганических каркасов MIL101 на основе хрома [4]. Мы предлагаем эффективный метод сорбции катионов уранила с водных сред с помощью композитных трековых мембран на основе полиэтилентерефталата, модифицированных металлоорганическими каркасами типа MIL101 на основе хрома.

Ввиду нерастворимости металлоорганического каркаса мы предлагаем метод «click chemistry», который позволит прямо взаимодействовать азидным функциональным группам металлоорганического каркаса и алкин функциональным группам на поверхности ПЭТФ ТМ. Таким образом, получение композитного сорбента состоит из нескольких этапов. Первый из них включает прививку на ПЭТФ ТМ винил формамида, который использовался как мономера-прекурсор с помощью RAFT полимеризации, с последующим щелочным гидролизом для получение полимерной подложки – PVAm-g-ПЭТФ ТМ [5,6]. При определении условий для прививки мономера оптимальным растворителем для прививки мономера был бутанол с 10% содержанием мономера. Также был проведен количественный анализ амино групп с помощью измерения концентрации после десорбции красителя оранжевого кислого на УФ спектрофотометре [7]. Количественное содержание амино групп составило 53,75 нмоль/см². После щелочного гидролиза каждый образец был модифицирован алкинными группами через прививку пропиоловой кислоты с помощью N,N'-дициклогексилкарбодиимида (DCC) в качестве катализатор. Наличие пика при 2200 см⁻¹ подтверждало наличие C₂H₂ (тройной связи) на поверхности ПЭТФ ТМ. Параллельно были

синтезированы металорганические каркасы Cr(азид)MIL101 с помощью пост синтетической модификации Cr(амин)MIL101. При анализе частиц на ИК спектрофотометре пик при 2162 см^{-1} соответствовал азид функциональной группе (N_3). Далее полученные частицы иммобилизовали на поверхность ПЭТФ ТМ в присутствии катализатора на основе меди- $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \times \text{H}_2\text{O}$. Полученные образцы были охарактеризованы с помощью РЭМ, ПЭМ, РСА, РФС, и БЭТ анализов. Также был проведен эксперимент по измерению $\text{pH}_{\text{зср}}$ полученных композитов которая была равна 6.5. Далее нами был проведен предварительный эксперимент по сорбции катионов уранила при концентрации 100 ppm при уже определенном pH. Нами было определено, что при комнатной температуре в течение 48 часов степень удаления уранила составила 35%. Таким образом нами были полученные композитные сорбенты на основе ПЭТФ ТМ, которые имеют потенциал в удалении радиоактивного урана из водных сред. В дальнейшем последующие эксперименты по сорбции будут включать исследование оптимальных условий по увеличению степени удаления уранила.

Работа выполнена в рамках проекта ГФ АР19676626, финансируемого МНиВО РК.

Литература:

1. Ma T., Janot J., Balme S.// Small Methods. 2020. V. 4. P. 36
2. Mashentseva A.A., Sutekin D.S., Rakisheva S.R., Barsbay M. // Polymers. 2024. V. 16. P. 2616.
3. Shen C., Pan J., Chen M., Su M., Chen D., Song G.//Environ Res. 2023. Vol. 239. P. 117280.
4. Bai Z., Yuan L., Zhu L., Liu Z., Chu S., Zheng L., Zhang J., Chai Z., Shi W. // J Mater Chem A Mater. 2015. Vol. 3, № 2. P. 525–534.
5. Barsbay M., Güven O., Bessbousse H., Wade T., Beuneu F., Clochard M. // J Memb Sci. 2013. Vol. 445. P. 135–145.
6. Yamamoto K., Imamura Y., Nagatomo E., Serizawa T., Muraoka Y., Akashi M. // J Appl Polym Sci. 2003. Vol. 89, № 5. P. 1277–1283.

Korolkov I., Mashentseva A., Güven O., Zdorovets M. // Petroleum Chemistry. 2017. Vol. 57, № 13. P. 1233–1241.

ПЕРЕРАБОТКА ОТРАБОТАННЫХ МАСЕЛ В ТОВАРНУЮ ПРОДУКЦИЮ

А.В. Маркелов, А.П. Небеская, А.А. Юшкин, А.С. Лядов, Т.С. Анохина, А.В. Волков,

В.В. Волков

*Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук,
Москва, Россия*

Одним из важнейших показателей экологической безопасности является доля вторично используемых и обезвреженных отходов по отношению к их общему объему [1].

В странах ЕС и США сбор и повторное использование отработанных моторных масел (ОММ) находится на уровне 35-55%, в РФ данный показатель находится на относительно низком уровне – около 15-30% в зависимости от региона [1, 2].

Экономическая целесообразность и экологическая необходимость требуют создания принципиально новых подходов и малогабаритного технологического оборудования для регенерации отработанных моторных масел в местах их образования.

В диссертационной работе [3] на основе научного исследования были предложены технология и аппаратное оформление баромембранного процесса очистки ОММ, основанного на керамических ультрафильтрационных мембранах, и показана его хорошая экономическая эффективность.

Также перспективным является использование полимерных мембран для очистки ОММ, поскольку в РФ имеются производственные мощности, позволяющие массово и относительно дешево изготавливать данные фильтрующие материалы [2].

В лаборатории полимерных мембран ИНХС РАН были проведены исследования по разделению ОММ с различными коэффициентами кинематической вязкости (табл. 1) на отечественных промышленных полимерных мембранах типа УФФК производства ЗАО НТЦ «Владипор» г. Владимир методом тангенциальной фильтрации.

Таблица 1. Изменение показателей качества ОММ в процессе очистки с помощью промышленных полимерных мембран УФФК

Показатель качества	Метод испытания	Значения показателей					
		ОММ 1		ОММ 2		ОММ 3	
		до	после	до	после	до	после
Кинематическая вязкость при 100 °С, сСт	ГОСТ 33	9,7	7,4	6,1	5,7	13,31	11,48
Температура вспышки в открытом тигле, °С	ГОСТ 4333	185	195	174	196	225	238
Массовая доля механических примесей, %	ГОСТ 6370	0,3	0,001	0,348	0,0005	0,004	0,0001
Массовая доля воды, %	ГОСТ 2477	0,2	0,02	0,0025	отсут.	следы	отсут.
Кислотное число в мг/КОН на 1 г масла	ГОСТ 11362	7,6	2,17	7,27	4,87	7,72	7,9
Оптическая плотность, см ⁻¹	ЦТЧ-28/8	234	35	220	30	248	36

В ИНХС РАН ведутся исследования по созданию перспективных смазок с использованием очищенных ОММ, обладающие исключительной морозо- и влагостойкостью, химической и термической стабильностью, позволяющие обеспечивать работоспособность узлов трения в экстремальных условиях космоса, Арктики, тропиков и др. [4].

Выполненные эксперименты в лабораторных и производственных условиях подтвердили возможность и целесообразность использования полимерных ультрафильтрационных мембран для регенерации ОММ и была показана принципиальная возможность получения из них перспективных смазочных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ в рамках проекта № 24-63-00026.

Литература:

1. *Фаюстов А. А.* // Инфра-Инженерия, 2019 - 216 с.
2. *Небеская А.П., Балынин А.В., Юшкин А.А., Маркелов А.В., Волков В.В.* // Мембраны и мембранные технологии. 2024. Т. 14. № 5. С. 422-430.
3. *Маркелов А.В.* Совершенствование аппаратного оформления баромембранных процессов разделения вязких гетерогенных систем: 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий: диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук / Ивановский государственный политехнический университет. - Иваново, 2023. - 411 с.

4. *Lyadov A. S., Maksimova Yu. M., Shakhmatova A. S., Kirillov V. V., Parenago O. P.* // Russian Journal of Applied Chemistry. 2018. V. 91. №6. P. 885-894.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ ПРОМЕЖУТОЧНОГО СЛОЯ НА ОСНОВЕ ПОИАНИЛИНА НА СТРУКТУРУ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАН ДЛЯ НАНОФИЛЬТРАЦИИ

Е.С.Бурть, Т.В.Плиско, М.В.Давыдова, М.С.Макарова, А.В.Бильдюкевич

Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь

Тонкопленочные композиционные мембраны (ТКМ) с селективным слоем на основе полиамида (ПА) являются наиболее широко используемым типом мембран для нанофильтрации. Селективный слой на основе ПА обычно формируют на поверхности пористой ультрафильтрационной или микрофильтрационной мембраны-подложки посредством реакции межфазной полимеризации (МП) между многофункциональными аминными мономерами в водном растворе и многофункциональным ацилхлоридом в органической фазе [1]. В связи с необходимостью получения высокопроизводительных и высокоселективных нанофильтрационных (НФ) мембран оптимизация структуры ПА слоя представляет собой актуальную задачу мембранного материаловедения [2]. Показано, что формирование промежуточного слоя является перспективным методом, позволяющим оптимизировать структуру селективного слоя на основе полиамида (уменьшить толщину, увеличить степень гидрофильности, увеличить степень сшивки, уменьшить размер пор), и, следовательно, значительно улучшить транспортные свойства НФ ТКМ [3]. Целью данной работы являлось установление взаимосвязи между условиями формирования промежуточного слоя на основе полианилина (ПАНИ) на поверхности полисульфоновой (ПСФ) мембраны-подложки методом окислительной полимеризации с последующей адсорбцией и структурой и транспортными свойствами ТКМ мембран для нанофильтрации, полученных методом межфазной поликонденсации.

Ультрафильтрационные мембраны-подложки на основе ПСФ, гидрофилизированного поливинилпирролидоном ПВП К30 ($M_n=40$ кДа), были получены методом инверсии фаз способом мокрого формования. Промежуточный слой формировали путем окислительной полимеризации анилина (АН) с последующей адсорбцией в режиме перемешивания на поверхности ПСФ мембраны-подложки, варьируя концентрацию анилина и продолжительность нанесения. Селективный ПА слой был получен по реакции межфазной поликонденсации между пиперазином (ПИП) (2 и 4% водный раствор) и тримезоилхлоридом (ТМС) (0,12 и 0,24 мас.% раствор в гексане).

Установлено, что условия нанесения промежуточного ПАНИ слоя, такие как продолжительность формирования слоя и концентрация анилина, существенно влияют на структуру и транспортные свойства получаемых НФ ТКМ. Показано, что нанесение слоя ПАНИ посредством окислительной полимеризации на поверхности ультрафильтрационной ПСФ мембраны приводит к частичному блокированию пор селективного слоя, увеличению степени шероховатости и гидрофилизации поверхности селективного слоя. При нанесении более высокой концентрации анилина при более длительной продолжительности формирования слоя ПАНИ формируется более рыхлый, но гидрофильный селективный слой с меньшим размером пор. Выявлено, что данные изменения структуры, пористости и гидрофильно-гидрофобного баланса поверхности селективного слоя мембраны оказали значительное влияние на формирование ПА слоя методом МП (рис.1).

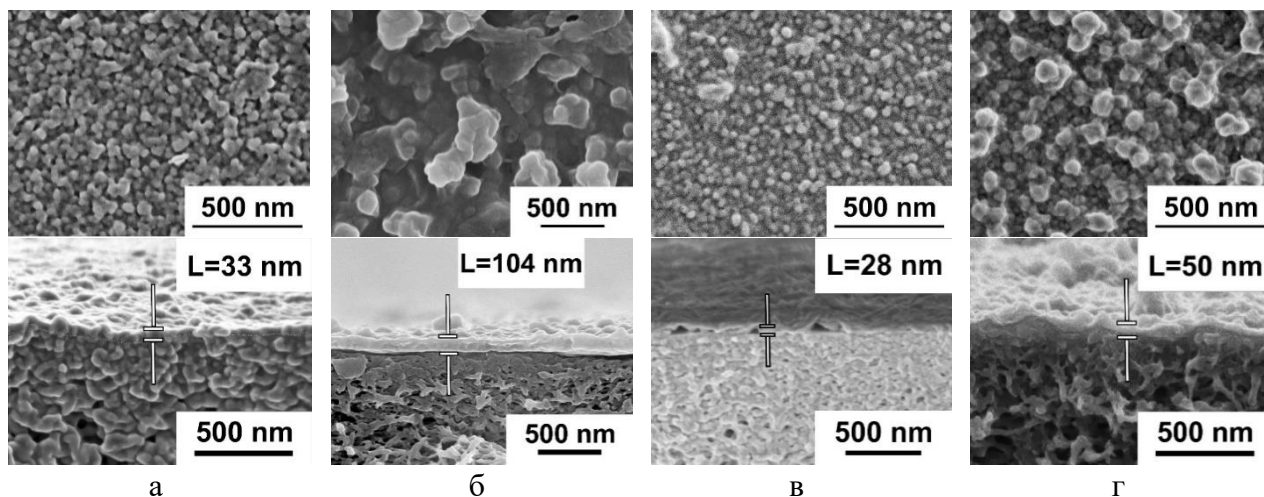


Рисунок 1. СЭМ-микрофотографии ТКМ НФ мембран: а – исходная НФ мембрана (2% ПИП), б - исходная НФ мембрана (4% ПИП); мембраны с ПАНИ промежуточным слоем: в – 0,1% АН (2% ПИП), г – 0,1% АН (4% ПИП).

Предполагается, что гидрофильный слой ПАНИ, частично перекрывающий стенки пор мембраны-подложки, усиливает капиллярный эффект, что приводит к удерживанию большего количества амина внутри пор мембраны-подложки. Кроме того, высвобождение ПИП из высокогидрофильной мембраны-подложки с промежуточным слоем ПАНИ замедляется, что приводит к снижению скорости реакции МП. Это обеспечивает образование более однородного, тонкого и гладкого ПА слоя по сравнению с исходной ТКМ (рис.1). Формирование промежуточного слоя ПАНИ позволило повысить проницаемость НФ ТКМ до $45\text{--}64 \text{ л} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ при трансмембранном давлении 0,5 МПа и улучшить селективность. Показано, что коэффициенты задерживания модифицированных ТКМ для MgSO_4 превышают 99,99%, для LiCl находятся в диапазоне от 5 до 25%, а для антибиотика сульфадиметоксина — в диапазоне от 80% до 95% (табл.1). Установлено, что эффективность разделения $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^{+}$ для

разработанных НФ мембран с промежуточным слоем ПАНИ составила 37 и 58 по сравнению с 8 и 9 для исходных мембран.

Таблица 1. Коэффициенты задерживания разработанных ТКМ

Мембрана	Коэффициент задерживания, %						
	MgSO ₄	Na ₂ SO ₄	MgCl ₂	CaCl ₂	NaCl	LiCl	суфадиметоксин
исходная (2% ПИП)	82	70	90	86	16	6	83
0.05% АН (2% ПИП)	>99.99	84	96	79	10	5	80
0.1% АН (2% ПИП)	>99.99	76	84	59	24	10	78
0.3% АН (2% ПИП)	71	54	73	74	22	22	80
исходная (4% ПИП)	92	90	91	91	28	28	95
0.05% АН (4% ПИП)	>99.99	90	99	92	25	13	96
0.1% АН (4% ПИП)	>99.99	90	99	92	25	25	96
0.3% АН (4% ПИП)	>99.99	69	73	45	23	4	69

Таким образом, формирование промежуточного ПАНИ слоя приводит к получению высокопроизводительных и высокоселективных ТКМ для нанофильтрации.

Литература:

- [1] Du J., Xue Y., Xu Y., Zhan X., Zhang D. // ACS Appl. Polym. Mater. 2024. V. 6. P. 13102–13109.
- [2] Xu G.-R., An Z.-H., Min-Wang, Ke-Xu, Zhao H.-L., Liu Q. // Sep. Purif. Technology. 2023. V. 311. P. 123200.
- [3] Liu Z., Wang Z., Zhao L., Xu J., Chen J.P., Niu Q.J. // J. Membrane Science. 2024. V. 694. P. 122406.

ДВУХСТАДИЙНАЯ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННАЯ ОЧИСТКА ОТРАБОТАННОГО МОТОРНОГО МАСЛА

А.П. Небеская, Маркелов А.В., Юшкин А.А., Волков А.В., Волков В.В.

*Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук,
Москва, Россия*

Мировой рынок отработанных масел в 2023 году оценивался в 44,35 млрд долларов США и, согласно прогнозам, будет демонстрировать устойчивый рост в течение ближайших лет. Ожидается, что среднегодовой темп роста составит 4,55%, и к 2029 году рынок достигнет отметки в 57,58 млрд долларов США и продолжит расширяться [1]. Этот рост обусловлен стремительной индустриализацией, урбанизацией и повышающимся спросом на энергию по всему миру. Отработанные масла, в том числе отработанные моторные масла (ОММ), смазочные материалы и гидравлические жидкости, представляют собой значительный источник отходов нефтяных углеводородов, а также содержат тяжелые металлы. Неправильная утилизация этих масел может привести к загрязнению почвы и воды, создавая риски для окружающей среды и здоровья человека. При этом отработанное масло представляет собой ценный ресурс, поскольку оно обладает потенциалом для переработки или повторного использования, что делает его важным элементом в развитии экономики замкнутого цикла и снижении экологической нагрузки [1-2].

Одним из перспективных направлений для переработки ОММ рассматривается возможность применения мембранных технологий, а точнее микро- и ультрафильтрации. Поскольку движущей силой баромембранных процессов является перепад давления на мембране, разделение осуществляется в непрерывном режиме и в достаточно мягких условиях без фазовых переходов. Это обеспечивает меньшие энергозатраты по сравнению с традиционной дистилляцией при разделении жидких систем. Тем не менее, высокая вязкость моторного масла остается ограничивающим фактором для использования фильтрационных методов в его регенерации. Снижение вязкости исходной смеси достигается фильтрацией при повышенных температурах или предварительным разбавлением исходной смеси растворителем [3-4].

В данной работе проводилось исследование возможности очистки ОММ на коммерческих и лабораторных ультрафильтрационных полимерных мембранах с использованием обоих способов снижения вязкости. Фильтрация отработанного масла с применением нагрева проводилась на лабораторной установке проточного режима, где в качестве мембран использовали трубчатые мембраны УФК (ЗАО НТЦ «Владипор»).

Двухстадийный процесс фильтрации проводили на лабораторной установке в тупиковом режиме фильтрации с применением лабораторных плоских мембран из полиакрилонитрила (ПАН) с разным размером пор. Снижение вязкости ОММ в данном случае достигалось с помощью разбавления исходной смеси низкомолекулярным растворителем, толуолом. На первой стадии раствор отработанного масла в толуоле подвергался очистке с помощью ПАН-мембраны с размером пор 23 нм (ПАН-23), а на второй стадии полученный пермеат дополнительно фильтровали через ПАН-мембраны с размером пор на уровне 5 нм (ПАН-5) для увеличения степени очистки масла.

В процессе двухстадийной фильтрации на ПАН-мембранах было показано, что проницаемость мембраны ПАН-5 на ступени II фильтрации пермеата в 2,5 раза выше проницаемости мембраны ПАН-23 при фильтрации раствора 100 г/л ОММ в толуоле (табл. 1).

Таблица 1. Параметры двухстадийной очистки на ПАН-мембранах

Стадия	Показатель	Значение
I	Проницаемость мембраны ПАН-23 по толуолу, л/м ² ·ч·атм	16,5 ± 0,2
	Проницаемость мембраны ПАН-23 по раствору ОММ, л/м ² ·ч·атм	0,8 ± 0,1
II	Проницаемость мембраны ПАН-5 по толуолу, л/м ² ·ч·атм	13,4 ± 1,7
	Проницаемость мембраны ПАН-5 по пермеату ступени I, л/м ² ·ч·атм	2,0 ± 0,4

Также в работе сравнивали физико-химические свойства отработанного моторного масла, пермеата после фильтрации на мембране ПАН-23 и пермеата после дополнительной фильтрации на мембране ПАН-5. Первая ступень фильтрации через мембрану ПАН-23 позволяет снизить такие показатели, как оптическая плотность, динамическая вязкость, плотность и кислотное число. Это указывает на задерживание взвешенных частиц, высокомолекулярных компонентов и продуктов деструкции и окисления. При этом вторая ступень фильтрации через мембрану ПАН-5 обеспечивает более глубокую очистку, дополнительно снижая все физико-химические показатели. Результаты анализа содержания металлов, в том числе тяжелых металлов, в исходном отработанном масле показывают достаточно высокие значения – от 2 до 1000 ppm в зависимости от металла. Фильтрация раствора ОММ в толуоле через мембрану ПАН-23 позволила полностью удалить Ni, Cr и Sn, а по остальным металлам задерживание составляло 41-86%. Фильтрация через мембрану ПАН-5 пермеата ступени I позволила полностью удалить Pb, а задерживающая способность по остальным металлам достигала до 92% от исходного значения.

Анализ состава и физико-химических свойств ОММ до и после двухстадийной фильтрации подтвердил, что ПАН-мембраны эффективно задерживают основные загрязнения

отработанного масла, включая высокомолекулярные продукты и металлические частицы, образующиеся в процессе эксплуатации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ в рамках проекта № 24-63-00026.

Литература:

1. Waste Oil Market - Global Industry Size, Share, Trends, Opportunity, and Forecast, 2019-2029F. Research and Markets. 2024. P. 176, www.researchandmarkets.com.
2. *Sánchez-Alvarracín C., Criollo-Bravo J., Albuja-Arias D. et al.* Characterization of used lubricant oil in a Latin-American medium-size city and analysis of options for its regeneration // *Recycling*. 2021. V. 6 (1). P. 10.
3. *Nebesskaya A., Kanateva A., Borisov R. et al.* Polyacrylonitrile ultrafiltration membrane for separation of used engine oil. *Polymers*. 2024, 16(20), 2910.
4. *А.П. Небесская, А.В. Балынин, А.А. Юшкин, А.С. Лядов, В.В. Волков.* Использование ультрафильтрационных тонкопористых мембран из ПАН для переработки отработанного масла. *Журнал Физической Химии*. 2025. [принята в печать]

ПЕРВАПОРАЦИЯ НА НАНОПОРИСТЫХ МЕМБРАНАХ

С.К.Подголин¹, Т. Лоймер², А.А. Елисеев¹

¹ *Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

² *Институт механики жидкости и теплопередачи, Венский технический университет, Вена, Австрия*

Испарение жидкости с различных структурированных поверхностей широко распространено как в природных явлениях, так и в промышленных приложениях, включая: испарительное охлаждение электронных устройств, мембранную дистилляцию, генерацию пара для солнечных электростанций, сбор энергии с использованием электрокапиллярных эффектов. Традиционные подходы к усилению испарения энергозатратны и предполагают либо увеличение движущей силы за счёт потока продувочного газа, либо нагрев испаряющейся жидкости. Альтернативные методы направлены на увеличение эффективной площади испарения, либо на улучшение условий испарения за счёт микро- и наномасштабных искривлённых поверхностей. Этот подход позволяет снизить энергопотребление и управлять эффективностью испарения через проектирование структуры пористых материалов.

Последние достижения в нанотехнологиях позволили создать пористые материалы с характерным диаметром пор в нанометровом диапазоне, что стимулировало исследования процессов испарения из нанопор. Прогресс в разработке селективных 2D-материалов (например, оксида графена и MXенов) с высокой первапорационной способностью также повышает их привлекательность для очистки и опреснения по сравнению с классической мембранной дистилляцией.

Несмотря на обширные теоретические работы, посвящённые этим процессам, экспериментальные исследования остаются немногочисленными и сосредоточены в основном на испарении воды и не учитывают такие важные факторы как положение плоскости испарения, форма мениска и его положение внутри нанопор, краевой угол смачивания проникающей жидкости, что ограничивает фундаментальное понимание межфазного транспорта в нанопорах.

Таким образом данная работа посвящена комплексному исследованию массового и теплового потоков при жидкостно-газовой первапорации через нано- и микропористые мембраны (рисунок 1). В качестве модельных объектов использовались мембраны из анодного оксида алюминия (ААО) и трековые мембраны с прямыми каналами диаметром 25–200 нм и несколько типов коммерческих мембран.

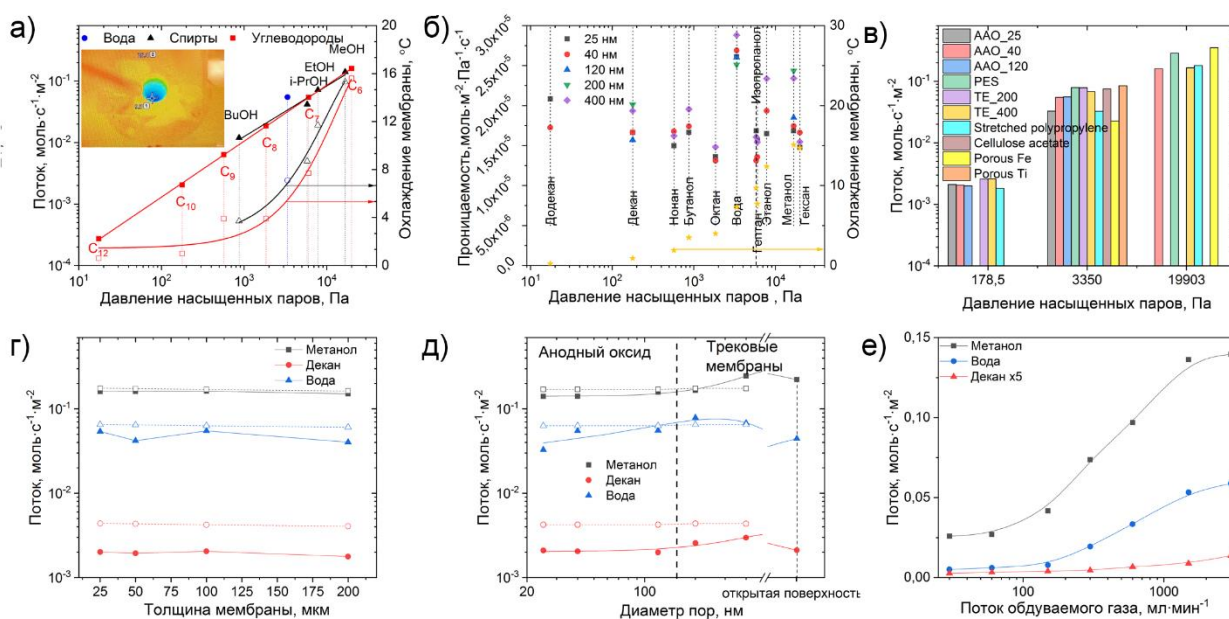


Рисунок 1. Экспериментальные зависимости массового первапорационного потока от давления насыщенных паров проникающих веществ и соответствующего перепада температур на выходной поверхности (а). Во врезке показана ИК-термограмма мембраны, полученная в ходе эксперимента по первапарации. Эффективность первапарации мембраны, нормированная на давление насыщенных паров проникающих веществ (б). Эффективность первапарации нанопористых мембран различного типа (в). Зависимости потока испарения от толщины мембраны для мембран с диаметром каналов 40 нм (г); от диаметра пор для мембран (д) и от потока продувочного газа (е). Пунктирные линии на (г–д) соответствуют теоретическим оценкам потока испарения.

Экспериментальные результаты и теоретическое описание первапорационного транспорта выявили сильное ограничение массового потока, обусловленное теплопередачей через мембраны. Учитывая пренебрежимо малое гидравлическое сопротивление нанопористых систем, на подложки были нанесены селективные слои из оксида графена (GO) и МХенов (с предельной проницаемостью для водяного пара $>1 \cdot 10^{-5}$ моль·м⁻²·с⁻¹·Па⁻¹) для повышения селективности мембран в процессе первапорационного опреснения (рисунок 2). Эксперименты и моделирование первапарации через нанопористые мембраны выявили ключевое влияние локального давления насыщенных паров (P_0) на эффективность испарения. Наблюдаемый перепад температур (до 30°C) на плоскости испарения согласуется с теоретической моделью: он пропорционален $\sqrt{P_0}$, что ограничивает массоперенос из-за дефицита теплоподвода к менискам. Это ограничение, связанное с теплопроводностью мембраны и межфазными эффектами, оказалось универсальным — оно не зависит от диаметра

пор (25–200 нм), толщины мембраны (25–200 мкм) и её химического состава. В результате эффективность испарения остаётся практически постоянной для любых нанопористых систем, что указывает на общий характер выявленного механизма.

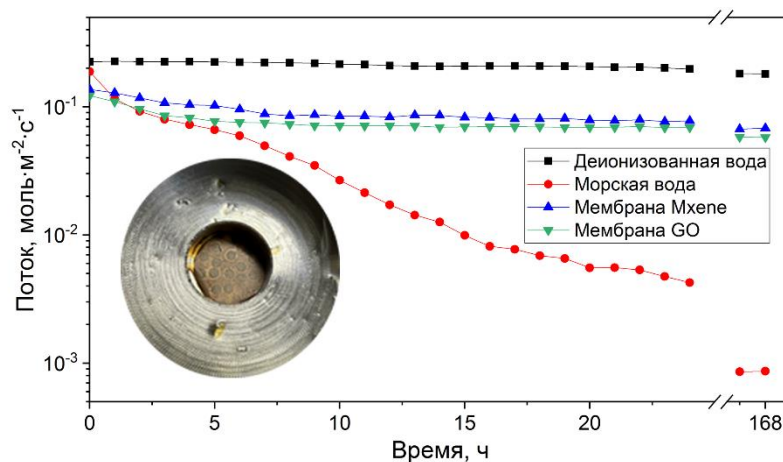


Рисунок 2. Долгосрочная производительность в процессе опреснения при 60°C для рассола с солёностью 35 г/л в сравнении с незащищённой мембраной ААО без селективного слоя (с). Врезка на демонстрирует выходную сторону композитной мембраны оксид графена/ААО после 168 ч работы, без признаков солевых отложений

Полученные результаты имеют значение как для технического проектирования установок мембранной первапорационной дистилляции, так и для дальнейших научных исследований по совершенствованию мембранных процессов, связанных с фазовыми переходами. Настоящая работа предлагает практические рекомендации по оптимизации производительности мембран за счёт управления теплопередачей и инновационного дизайна материалов, открывая путь к повышению эффективности и надёжности первапорационных технологий.

Работы выполнены при поддержке гранта Российского научного фонда № 23-13-00195.

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ МЕМБРАННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРОИЗВОДСТВА АО «РМ НАНОТЕХ» В ПИЩЕВОЙ И БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Н.В. Горячий, О.Ю. Боровкова, В.Г. Дзюбенко, П.А. Вдовин, В.А. Кошман

АО «РМ Нанотех», Владимир, Россия

АО «РМ Нанотех», российская компания полного цикла по производству мембранных элементов, начала деятельность по производству и внедрению рулонных мембранных элементов санитарного типа в 2017 году. Компанией были разработаны и протестированы мембранные элементы для ультрафильтрации, нанофильтрации и обратного осмоса как ближайшие аналоги наиболее востребованных на рынке РФ и РБ мембранных элементов для молочной, пищевой и биотехнологической промышленности.

С целью наиболее комфортного для потребителей мембранных элементов перехода на российские элементы осуществляется подбор элементов на основании технической информации о технологическом процессе и действующих программ химической мойки элементов. В большинстве случаев достигается обеспечение имеющихся рабочих параметров фильтрационных установок по производительности и селективности.

Мембранные элементы в ходе работы подвергаются ежесменной мойке и дезинфекции специализированными моющими средствами для мембранного оборудования.

С момента запуска производства санитарных мембранных элементов в 2017 году мембранные элементы рулонного типа производства АО «РМ Нанотех» внедрены более чем в 90 установках по переработке молока, сыворотки и других продуктах в РФ и РБ. В течение последних 3 лет спроектированы «с нуля» и введены в эксплуатацию российскими и белорусскими инжиниринговыми компаниями установки нанофильтрации сыворотки, ультрафильтрации и обратного осмоса обезжиренного молока, ультрафильтрации животных белков. Срок службы мембранных элементов составляет от 1,5 до 4 лет. АО «РМ Нанотех» проводит лабораторные и пилотные работы, связанные с мембранной фильтрацией жидких продуктов питания, биотехнологическими и биохимическими продуктами.

№ п/п	Мембранный процесс	Основные применение в молочной промышленности	Основные процессы в промышленности, за исключением переработки молока
1	Обратный осмос	Вторая ступень комплексных установок переработки сыворотки (Нанофильтрация-обратный осмос); переработка пермеата ультрафильтрации. Концентрирование нормализованного и обезжиренного молока, сыворотки при производстве сухих молочных продуктов	Низкотемпературное концентрирование любых сред с низким содержанием взвешенных веществ. Получение концентратов с высоким содержанием сухих веществ; концентрирование растительных экстрактов и экстракта кофе
2	Нанофильтрация (MWCO 200 Да)	Концентрирование творожной и подсырной сыворотки, пермеата, обезжиренного молока	Получение биологически-активных субстанций, ферментов, концентрирование пигментов
3	Ультрафильтрация (MWCO 10 кДа)	Получение концентратов молочных белков, концентрата сывороточных белков, концентрирование минорных белков молока. Производство ультрафильтрованного творога, скира, высокожирных концентратов молока для сыров типа Фета	Производство белковых препаратов из растительного и животного сырья. Производство ферментов, желатина, глицерина, пектина, осветление сиропов; концентрирование плазмы крови, яичного белка.
	Ультрафильтрация (MWCO 20 кДа)	Производство сливочных сыров, высокожирных марок творогов, питьевых высокобелковых йогуртов	Производство белковых препаратов из растительного и животного сырья. Производство ферментов.
	Ультрафильтрация (MWCO 50 кДа)	Выделение казеиновых белков (в сочетании с диафильтрацией)	Концентрирование биомассы микроорганизмов; фракционирование белков; деэмульгирование бульонов; осветление экстрактов.

ГИБРИДНЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ОПРЕСНЕНИЯ ВОДЫ МЕМБРАННОЙ ДИСТИЛЛЯЦИЕЙ

И.И. Виноградов¹, Н.А. Дрожжин¹, Л.И. Кравец¹, А. Россоу^{1,2}, Б.Л. Горберг³,

А.Н. Нечаев^{1,4}, П.Ю. Апель¹

¹Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

²Nelson Mandela University, Gqeberha, South Africa

³Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

⁴Государственный университет "Дубна," Дубна, Россия

Проблема получения пригодной для питья пресной воды в новом тысячелетии становится глобальной проблемой человечества. Общий объем воды на Земле оценивается в 1.386 миллиарда км³, из которых только 2.5% приходится на пресную воду. Из пресной воды лишь 0.3% находится на поверхности в жидкой форме [1]. Растущий дефицит пресной воды может быть скомпенсирован опреснением морских и океанических вод, объем которых составляет 97.5% от всех запасов воды. Для этого могут быть применены методы дистилляции, обратного и прямого осмоса, электродиализа, ионного обмена, вымораживания. Одним из перспективных методов обессоливания морской воды в настоящее время является метод мембранной дистилляции (МД), в основе которого лежит проницаемость микропористой мембраны для водяного пара при одновременной непроницаемости для воды [2, 3]. Как правило, для этой цели применяют производимые промышленностью гидрофобные микрофльтрационные мембраны из политетрафторэтилена (ПТФЭ), поливинилиденфторида (ПВДФ) и полипропилена (ПП), ключевым свойством которых является низкая смачиваемость их поверхности для предотвращения проникновения воды в заполненные паром поры. Эти мембраны имеют высокое сопротивление массопереносу из-за значительной толщины и, вследствие этого, низкую производительность.

Наряду с традиционно применяемыми для МД гидрофобными мембранами перспективно использование гибридных мембран (ГМ), в которых один из слоев, как правило более толстый, имеет гидрофильную высокопористую основу, а второй тонкий микропористый слой обладает гидрофобными свойствами. Использование тонкого гидрофобного слоя в сочетании с толстым гидрофильным подслоем позволяет увеличить поток конденсата через мембрану за счет снижения сопротивления массопереносу. Существуют различные подходы к созданию ГМ. Одним из них является осаждение на пористую подложку полимерных покрытий. Для этого применяют различные физико-химические методы. В данной работе предлагается метод создания гибридных мембран для

МД, состоящих из гидрофильной микропористой подложки и гидрофобного нановолоконного слоя, полученного методом электроформования. В качестве гидрофильной микропористой подложки использовали трековые мембраны (ТМ) из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) с различной пористостью, на поверхность которых для обеспечения адгезии нановолоконного покрытия методом магнетронного напыления наносили тонкий слой титана (Рис. 1а). Титановый слой одновременно выполнял функцию электрода осадительного коллектора в процессе электроформования. С целью формирования гидрофобного нановолоконного слоя использован ПВДФ. Для определения эффективности мембран разработанного образца применен процесс обессоливания водного раствора хлорида натрия с концентрацией 26.5 г/л методом мембранной дистилляции с воздушным зазором.

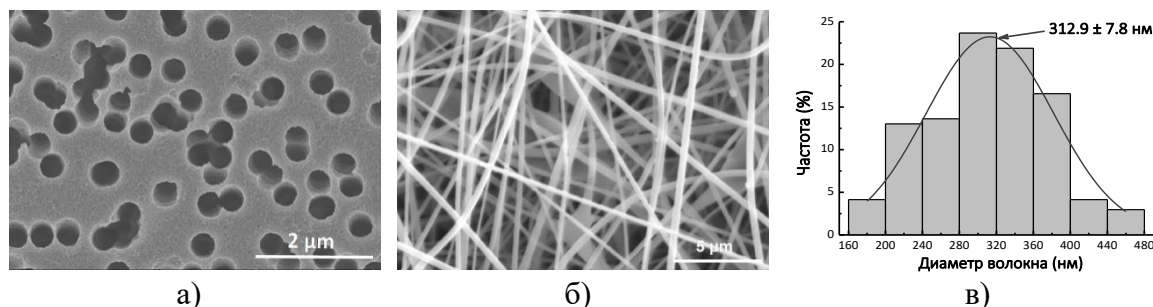


Рисунок 1. Изображение поверхности ПЭТФ ТМ с диаметром пор 0.3 мкм (а), после нанесения нановолоконного покрытия из ПВДФ плотностью 6.9 ± 0.2 г/м² (б) и соответствующей данному слою гистограммы распределения нановолокон по диаметру (в).

Установлено, что применение метода электроформования полимерных покрытий при использовании в качестве исходного материала ПВДФ позволяет получать нановолоконный слой, обладающий высокогидрофобными свойствами. Угол смачивания поверхности этого слоя, в зависимости от плотности осаждения, в среднем составляет $142.2 \pm 1.3^\circ$. Электронная микроскопия показала, что полученный слой состоит из нановолокон, ориентированных случайным образом, и имеет микроструктуру, типичную для нетканых материалов (Рис. 1б). Нановолокна, образующие пористую систему этого слоя, имеют широкий разброс размеров по диаметру (Рис. 1в). Увеличение диаметра пор ТМ приводит к уменьшению среднего диаметра волокон.

Показано, что полученные гибридные мембраны обладают высокой селективностью при разделении водного раствора хлорида натрия методом мембранной дистилляции. Коэффициент солеудержания для мембран с плотностью нановолоконного покрытия от 20.7 ± 0.2 до 27.6 ± 0.2 г/м² в исследованном режиме МД составляет 99.97 – 99.99%. Уменьшение

плотности нановолоконного слоя увеличивает производительность процесса мембранной дистилляции благодаря снижению сопротивления массопереносу, но также снижает коэффициент солеудержания до 97.59 – 96.47%. Вопрос создания высокоэффективных гибридных мембран разработанного образца с целью их применения для обессоливания воды заключается не только в подборе оптимальной плотности нановолоконного слоя, но и в выборе пористости исходной трековой мембраны. Экспериментальные данные показывают, что увеличение пористости трековой мембраны повышает производительность процесса МД. Таким образом, для повышения эффективности гибридных мембран, содержащих высокогидрофобный нановолоконный слой из ПВДФ, для мембранной дистилляции необходимо увеличивать пористость ТМ и уменьшать плотность нановолоконного слоя.

Литература:

1. *Eakins B.W., Sharman G.F.* Volumes of the World's Oceans from ETOPO1. // NOAA Natl. Geophys. Data Cent. 2010.
2. *Curto D., Franzitta V., Guercio A.* A review of the water desalination technologies. // Appl. Sci. 2021. V. 11. Article 670. 36 p.
3. *Drioli E., Ali A., Macedonio F.* Membrane distillation: Recent developments and perspectives. // Desalination. 2015. V. 356. P. 56–84.

**ПРИНЦИПЫ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ СУЩЕСТВУЮЩИХ СХЕМ
ОБРАТНОГО ОСМОСА ЗА СЧЕТ СТУПЕНЧАТОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
НАНОФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН С НИЗКОЙ СЕЛЕКТИВНОСТЬЮ**

**А.Г. Первов, Д.В. Спицов, Т.Н. Ширкова, Тет Зо Аунг, А.С. Кулагина,
М.И. Саид Ахмад**

ФГБОУ ВО НИУ МГСУ, Кафедра Водоснабжения и водоотведения, Москва, Россия

Мембранный метод обратного осмоса находит все более широкое применение при решении задач по очистке природных и сточных вод для целей питьевого и технического водоснабжения, а также осуществления природоохранных мероприятий. Но при этом масштабы применения мембран в области очистки воды сдерживаются проблемами надежности работы установок, высокими затратами на их эксплуатацию, нерешенными проблемами с утилизацией концентратов.

Авторами проведены исследования по разработке нового подхода к проектированию и эксплуатации систем подготовки питьевой и технической воды из подземных и поверхностных источников, а также очистки бытовых и поверхностных сточных вод, опреснения морской воды, очистки фильтратов полигонов хранения твердых коммунальных отходов. Основной принцип усовершенствования мембранных технологий состоит в замене ступеней с обратноосмотическими мембранами с высокими значениями селективности по ионам солей на две или три ступени с низкоселективными нанофильтрационными мембранами. Такой подход позволяет сократить, и в ряде случаев ликвидировать проблему образования на мембранах осадков малорастворимых солей (карбоната и сульфата кальция), а также осадков органических веществ, образующих цветность и ХПК, коллоидных и взвешенных веществ. Использование ступенчатых схем с нанофильтрационными мембранами с низкой селективностью по солям позволило создать технологии, позволяющие:

1. Сократить эксплуатационные затраты (на ингибиторы осадкообразования и моющие реагенты).
2. Сократить расходы концентратов и предложить пути их утилизации.
3. Управлять ионным составом пермеата, изменяя соотношение концентраций одновалентных и двухвалентных ионов, что позволяет сократить расходы на кондиционирование очищенной воды.

Представлены результаты исследований, показывающие: изменение скоростей осадкообразования в зависимости от селективности мембран; изменение скоростей прироста гидравлического сопротивления мембранного канала; эффективности применения

гидравлических промывок со сбросом давления; определения максимальной допустимой величины выхода пермеата (конверсии), при которой начинается зародышеобразование малорастворимых солей в потоке концентрата; эффективности разделения органических веществ и солей при сокращении расхода концентрата после очистки фильтратов ТКО; осаждение сульфата кальция из концентрата при опреснении морской воды с целью сокращения расхода концентрата, его утилизации и извлечения из него ценных компонентов.

На основании сравнительных испытаний определено, что наиболее эффективно для описанных целей могут быть применены мембраны серии «nanoNF» – новая разработка компании «Мембраниум -РоснаноТех» (г. Владимир).

Приведены примеры разработанных авторами технологических схем для:

- подготовки питьевой воды из подземных источников без применения реагентов и с расходом концентрата менее 10 процентов;
- очистки поверхностных и дренажных сточных вод, а также бытовых сточных вод, прошедших биологическую очистку с получением умягченной технической воды для повторного использования и утилизацией концентрата;
- очистки фильтратов полигонов ТКО с сокращением расходов концентратов до величины, не превышающей 3% от расхода очищаемого стока;
- опреснения морской воды с утилизацией концентрата (высаживанием сульфата кальция и получением концентрированных растворов хлорида натрия, сульфата и хлорида магния, концентрацией 15-20%, без применения реагентов).

Основные принципы создания технологий очистки, умягчения и обессоливания воды, а также глубокого концентрирования и утилизации концентратов с применением нанофильтрационных мембран изложены в следующих публикациях.

Литература:

1. *Alexei Pervov* // Membranes.2022, 12(9):852. doi:10.3390/membranes12090852.
2. *Nor Naimah Rosyadah Ahmad, Wei Lun Ang, Yeit Haan Teov, Abdul Wahab Mohammad, Nidal Hilal* // Journal of Water Process Engineering, 2022, V. 45, 102478.
3. *Abdul Wahab Mohammad, Nidal Hilal, Naif Darwish, Habis Al-Zoubi* // Journal of Membrane Science, 289(1):40-50.
4. *Turek M., Mitko K., Dydo P., Laskovska E., Jacobic-Kolon A.* // Desalination.2018.v.425.pp.130-155.

БАРОМЕМБРАННОЕ ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ НЕФТИ

Юшкин А.А., А.П. Небеская, Балынин А.В., Волков А.В.

*Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук,
Москва, Россия*

Сырая нефть является комплексной субстанцией, в состав которой входит большое количество компонентов. Ежедневно в мире перерабатывается около 90 млн. баррелей нефти. Дистилляционное фракционирование нефти составляет 10–15% мирового энергопотребления. В связи с этим постоянно ведутся поиски путей снижения энергоёмкости процесса разделения нефти и нефтепродуктов.

В качестве перспективной альтернативы дистилляции в последние годы исследуются ультра- и нанофильтрация, применение которых позволяет существенно снизить энергозатраты на стадию разделения, что обусловлено отсутствием фазовых переходов. Так как движущей силой этих процессов является перепад давления на мембране, то разделение проходит в непрерывном режиме и в относительно мягких условиях, что позволяет разделять жидкие системы с меньшими энергозатратами по сравнению с традиционной дистилляцией. Баромембранные процессы легко масштабируются, могут использоваться как самостоятельные процессы разделения, так и в качестве вспомогательного процесса, существенно повышающего эффективность традиционных методов разделения.

Одно из важных направлений, которое в последнее десятилетие активно развивается в научной литературе, является мембранное фракционирование нефти и очистка нефтепродуктов от нежелательных высокомолекулярных фракций, таких как асфальтены и кокс. Асфальтены являются нестабильными молекулами, склонными к самоассоциации. В зависимости от состава сырой нефти и пластовых условий самоассоциация асфальтенов в образцах пластовой нефти вызывает образование агрегатов асфальтенов размером 5-20 нм [1]. Изменение термобарических условий и концентрации асфальтенов приводят к дестабилизации агрегатов и росту частиц до 300 нм и более, что запускает процесс осаждения асфальтенов [2].

Для задачи выделения асфальтенов из сырой нефти использовали широкий спектр мембран, как керамических, так и полимерных. Так как удаление асфальтенов позволяет снизить содержание тяжёлых металлов [3], то использование мембранной фильтрации актуально и при переработке лёгкой нефти, как это было показано в работе [4]. Использование мембран с различной величиной молекулярного веса отсечения (Molecular weight cut-off – MWCO) делает возможным выделение различных фракции нефти с целью получения сырья

высокого качества. Использование комбинации из ультра и нанофильтрационных мембран позволяет выделять отдельные фракции нефти, получая на выходе смесь, содержащую только компоненты с молекулярной массой 200-300 г/моль или ниже [4].

В данной работе проведено исследование возможности фракционирования нефти с использованием серии мембран из полиакрилонитрила (ПАН) с различной величиной MWCO для фракционирования сырой нефти. На первом этапе в процессе фильтрации через ультрафильтрационную мембрану с высоким значением MWCO из нефти удаляются наиболее высокомолекулярные компоненты, прежде всего, агрегаты асфальтенов, что позволяет существенно снизить вязкость нефти. На втором этапе очищенная нефть фильтруется через плотную мембрану с малой величиной MWCO, что обеспечивает более глубокую очистку нефти от асфальтенов, а также выделение компонентов с молекулярной массой выше 600 г/моль.

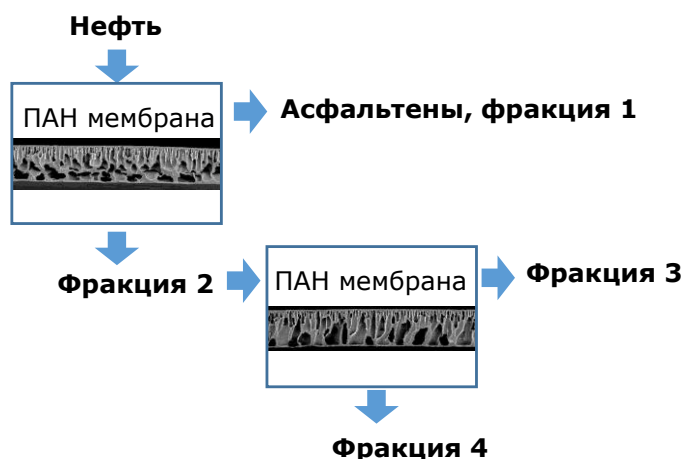


Рисунок 1. Мембранный каскад для фракционирования сырой нефти.

Двухстадийный процесс фильтрации проводили на лабораторной установке в режиме тупиковой фильтрации (Рис.1). Варьируя условия получения, удалось получить мембраны с размером пор 4-56 нм. Показано, что добавление легколетучих органических жидкостей в формовочный раствор позволяет снизить размер пор полученных мембран.

Был исследован процесс фракционирования нефти с использованием мембран с различным размером пор. В работе были получены композиционные мембраны из ПАН на нетканой подложке из полиэтилентерефталата с размером пор 50-56 нм, и проницаемостью по воде 310 л/(м²·ч·атм). Исследовано влияние размера пор мембраны на проницаемость сырой нефти. Показано, что для фильтрации сырой нефти пригодны мембраны с размером пор от 11 нм и выше. Такие мембраны позволяют удалить из нефти наиболее склонные к агрегированию молекулы асфальтенов и снизить вязкость нефти. Снижение вязкости нефти позволяет

использовать на второй ступени мембраны с меньшим размером пор, что обеспечивает более глубокую очистку от высокомолекулярных компонентов.

Для снижения засорения мембран в процессе фильтрации нефти в формовочный раствор вводили различные углеродные компоненты, такие как оксид графена, нанотрубки, наноалмазы и пористые углеродные частицы. Показано, что добавление наноалмазов позволяет снизить засорение мембраны и более чем 3 раза увеличить проницаемость мембран по нефти при высокой эффективности очистки нефти от высокомолекулярных компонентов. Задерживание асфальтенов при фильтрации через полученные мембраны достигало 99,9%.

Таким образом в данной работе показана возможность использования мембранной фильтрации для фракционирования сырой нефти без использования нагрева.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ в рамках проекта № 24-29-00851.

Литература:

1. *Farooq U., Patil A., Panjwani B., Simonsen G. // Energy & Fuels. 2021. V. 35. №. 23. P. 19191.*
2. *Zuo P., Qu S., Shen W. // Journal of Energy Chemistry. 2019. V. 34. P. 186.*
3. *Magomedov R.N., Pripakhaylo A.V., Maryutina T.A., Shamsullin A.I., Ainullov T.S. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2019. V. 92. P. 1634.*
4. *Chisca S., Musteata V.E., Zhang W., Vasylevskyi S., Falca G., Abou-Hamad E., Emwas A.-H., Altunkaya M., Nunes S.P. // Science. 2022. V. 376. №. 6597. P. 1105.*

ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО МЕМБРАННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

Алентьев А.Ю.¹, Сырцова Д.А.¹, Никифоров Р.Ю.¹, Скупов К.М.²,

Пономарев И.И.²

¹*ФГБУН ИНХС РАН, Москва, Россия*

²*ФГБУН ИНЭОС РАН, Москва, Россия*

Одной из ключевых задач современной водородной энергетики становится разработка мембранных процессов выделения водорода из промышленных газовых потоков. Наиболее распространенными промышленными методами получения водорода являются процессы получения синтез-газа из углеродсодержащего сырья с последующей реакцией водяного газа при 200 – 350°С. Получаемая высокотемпературная газовая смесь помимо водорода в случае паровой конверсии метана содержит около 20% CO₂, метан, пары воды и некоторое количество CO, а в случае газификации угля до 33% CO₂, пары воды, остаточное количество CO и, как правило, сероводорода. Энергетически выгодно выделять водород из этой смеси при ее рабочей температуре, однако неорганические мембраны в смесях такого состава недостаточно стабильны, а применение существующих на сегодняшний день коммерческих полимерных мембран ограничивается их недостаточной термостойкостью и гидролитической стабильностью, что приводит к дополнительным затратам на охлаждение газовых потоков. Тем не менее, существуют термостойкие, гидролитически и химически стабильные полимеры, на основе которых могут быть разработаны новые газоразделительные полимерные мембраны, способные работать в агрессивных средах при высоких температурах. За рубежом в качестве таких высокотермостойких мембранных материалов рассматривают, как правило, полибензимидазолы (ПБИ), или их производные [1].

В России в последние годы нами ведутся исследования газоразделительных характеристик другого класса высокотермостойких мембранных материалов – частично-лестничных полинафтоиленбензимидазолов (ПНБИ, рис.1), известных как пленко- и волокнообразующие материалы с предельно высокими значениями термостойкости, огнестойкости, с высокой химической, гидролитической и радиационной стабильностью, а также механической прочностью. Эти полимеры ранее использовались для производства жаростойких волокон в космической технике.

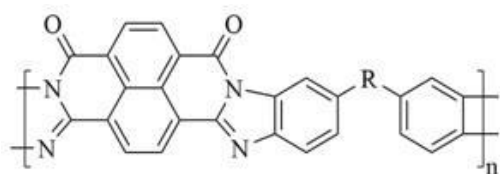


Рисунок 1. Структура исследованных ПНБИ ($R = -(\sigma\text{-связь}), -O-, -C(CF_3)_2-$)

Нами было показано [2], что полностью циклизованные ПНБИ уже при температуре 35°C обладают перспективным сочетанием проницаемость / селективность для различных пар газов. На разработанном новом лабораторном стенде для экспериментального определения коэффициентов проницаемости газов дифференциальным методом для гомогенных пленок трех ПНБИ (рис. 1) впервые проведены исследования транспортных параметров для H_2 , He, O_2 , N_2 , CO_2 и CH_4 в интервале температур от 50 до 250°C. Показано, что с увеличением температуры наряду с увеличением проницаемости водорода резко возрастает селективность H_2/CO_2 , при этом для смесей газов H_2-CO_2 фактор разделения увеличивается с увеличением концентрации водорода в смеси. Для всех трех ПНБИ методом сорбции – десорбции CO_2 показано, что полимеры обладают ярко выраженной микропористой структурой со средним размером пор около 5,5 Å. Полимер с наиболее узким распределением пор по размерам, ПНБИ- σ ($R = -(\sigma\text{-связь})$, рис. 1) при 250°C демонстрирует сочетание высокой проницаемости водорода (378 Баррер) и селективности H_2/CO_2 (20), а для смесей газов H_2-CO_2 с увеличением содержания водорода до 70% фактор разделения превышает 900 [3] (рис. 2). Таким образом, перспективы использования ПНБИ в процессах высокотемпературного мембранного газоразделения очевидны.

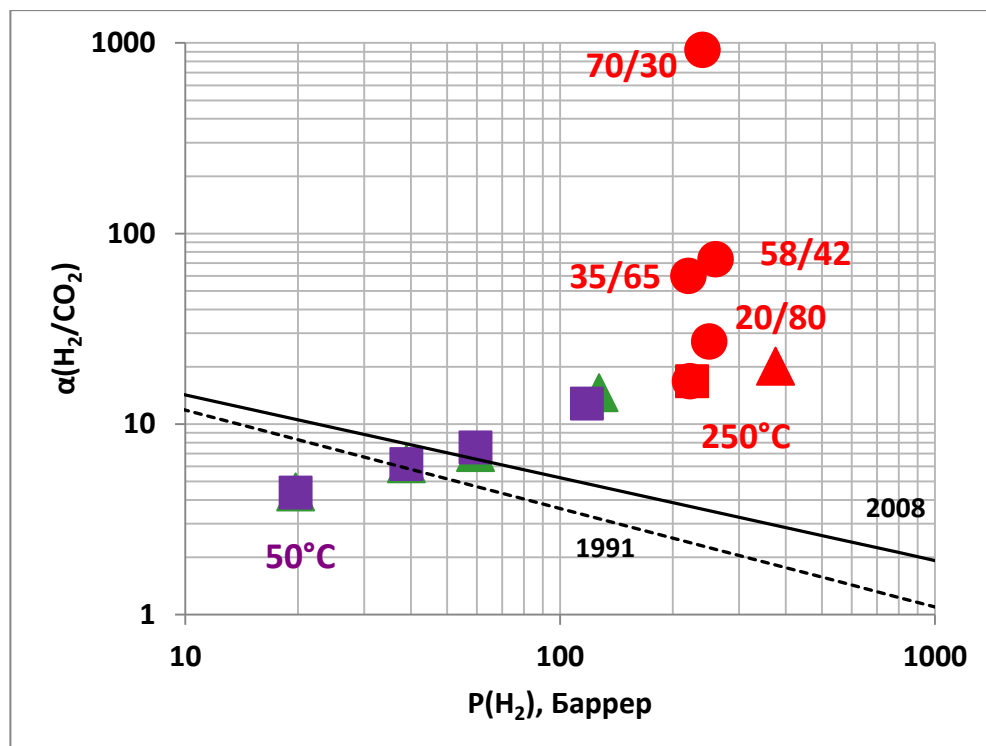


Рисунок 2. Диаграмма Робсона H₂/CO₂ для ПНБИ-σ от 50 до 250°C: индивидуальные газы и смеси H₂-CO₂ различного состава [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 23-19-00222).

Литература:

1. Wang K.Y., Weber M., Chung T.-S // J. Mater. Chem. A., 2022, V. 10, № 16, P. 8687–8718.
2. Ponomarev I.I., Volkova Yu.A., Ponomarev Iv.I., Razorenov D.Y., Skupov K.M., Nikiforov R.Yu., Chirkov S.V., Ryzhikh V.E., Belov N.A., Alentiev A.Yu. // Polymer, 2022, V. 238, 124396.
3. Alentiev A.Y., Syrtsova D.A., Nikiforov R.Yu., Ryzhikh V.E., Belov N.A., Skupov K.M., Volkova Yu.A., Ponomarev I.I. // Polymer, 2024, V. 308, 127394

МЕМБРАННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ АММИАК-СОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

В.Е. Рыжих¹, Н.А. Белов¹, Э.Г. Новицкий¹, Т.С. Анохина¹, S. Banerjee², С.Д. Баженов¹

¹*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия*

²*Indian Institute of Technology, Kharagpur, India*

Аммиак является одним из самых востребованных и крупнотоннажных химических веществ в мире, в первую очередь благодаря тому, что на его основе производят азотные удобрения, необходимые для обеспечения мирового населения растительной пищей. В последнее время аммиак также рассматривается как перспективный носитель водорода – экологически чистого энергоносителя – в рамках развития низкоуглеродной энергетики. В связи с вышесказанным в настоящее время востребованы процессы разделения основных газовых смесей, содержащих аммиак: (а) смеси азота и водорода, возвращаемой в реактор для синтеза аммиака в процессе Габера-Боша, (б) смеси, получаемой при каталитическом разложении аммиака на водород и азот. В первом случае предпочтительным является селективное удаление из смеси аммиака как продукта реакции. Во втором случае целевым продуктом является чистый водород. В обоих случаях перспективным является применение мембранного газоразделения вследствие отсутствия фазовых переходов при разделении, а также модульности разделительного оборудования и простоты его масштабирования и эксплуатации. При этом в первом случае требуются аммиак-селективные мембраны, а во втором реализуемы два варианта разделения: первый предполагает выделение водорода с использованием водород-селективных мембран; второй представляет собой двухстадийный процесс – на первой стадии с помощью аммиак-селективной мембраны удаляется непрореагировавший аммиак, а на второй происходит разделение смеси водород-азот с применением водород-селективных мембран.

В обзорном докладе представлены различные типы материалов для создания водород-селективных мембран (благородные металлы, полиимиды — в частности Matrimid®), а также указаны их основные достоинства и недостатки [1]. Отдельное внимание уделено аммиак-селективным полимерным газоразделительным мембранам на основе иономерных материалов, полиолефинов, поликонденсационных материалов, фторсодержащих полимеров, силоксановых полимеров, неорганических материалов, а также гибридных материалов. Представлен обзор данных по коэффициентам проницаемости аммиака и по величинам идеальной селективности для пар газов NH_3/H_2 и NH_3/N_2 . Показано, что за счет специфического взаимодействия с молекулами аммиака (облегченный транспорт)

удовлетворительными транспортными и разделительными характеристиками (нахождение в верхнем левом углу на парных корреляциях, т.е. наибольшее значение коэффициента проницаемости аммиака и наименьшее значение коэффициента проницаемости водорода или азота) обладают иономерные материалы. Так, коэффициенты проницаемости аммиака и идеальные селективности по парам NH_3/H_2 и NH_3/N_2 для перфторсульфокислоты Aquivion C87–05 в зависимости от влажности материала варьируются в диапазоне 6500–27000 Баррер, 658–1250, 2940–9140, соответственно, что является рекордным результатом на текущем этапе развития направления.

Дальнейшее развитие данной области связано с разработкой композиционных мембран с тонкими слоями из высокоселективных полимеров либо с применением полуволоконных мембран на основе новых типов водород-селективных полиимидов.

Работа выполнена на базе ИНХС РАН при финансовой поддержке Российского Научного Фонда в рамках проекта № 24-49-02058, <https://rscf.ru/en/project/24-49-02058/>.

Литература:

1. В.Е. Рыжих, Н.А. Белов, Э.Г. Новицкий, Т.С. Анохина, S. Banerjee, С.Д. Баженов // Нефтехимия. 2024. Т. 64. № 6. С. 557–581.

ПРОЕКТИРОВАНИЕ И СОЗДАНИЕ МЕМБРАННЫХ СИСТЕМ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ДЛЯ ШИРОКОГО СПЕКТРА ЗАДАЧ ПРОМЫШЛЕННОСТИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

И.В. Воротынцев^{1,2}, А.А. Атласкин², К.А. Смородин², С.С. Крючков^{2,3}

¹ *АО «ВНИИСВ», Россия, Тверь*

² *ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия, Москва*

³ *ФГАОУ ВО Первый МГМУ им. И.М. Сеченова Минздрава России (Сеченовский Университет), Россия, Москва*

Современные запросы промышленности и общества требуют интенсивного развития технологии разделения и очистки веществ, в том числе и газовых сред, особенно в контексте современных трендов промышленности, направленных на декарбонизацию и формирование экономики замкнутого цикла. Кроме того, в условиях деглобализации мировой экономики и наблюдаемых тенденций к формированию замкнутых рынков, крайне актуальным является создание отечественных наукоемких инновационных производств. Одним из направлений, отвечающим таким требованиям является мембранная технология, способная предложить альтернативу энергоемким традиционно применяемым методам разделения, таким как абсорбция кислых газов с использованием аминоспиртов, короткоцикловая адсорбция, дистилляция и кристаллизация.

Однако, внедрению мембранных решений в технологические схемы действующий или вновь организованных предприятий предшествует длительный, трудо- и наукоемкий этап создания опытных образцов мембранных аппаратов, требующий наличия современной инфраструктуры. Несмотря на крайне высокий уровень развития мембранной науки в Российской Федерации, серьезным ограничением для промышленного использования мембранных систем является весьма ограниченное число центров, способных создавать опытные образцы изделий, готовых для проведения испытаний, например, на объектах газодобычи или газопереработки.

Так, для преодоления этого барьера, на базе лаборатории было организовано опытно-промышленное производство полволоконных мембран для широкого спектра задач промышленности РФ. Технологическая линия позволяет формировать полволоконные мембраны из полимеров, коагулирующих в воде и растворах на ее основе. При этом линия оснащена двумя парами реакторов объемом 3 и 30 л, что позволяет проводить исследование новых материалов и формовочных композиций на их основе с последующим

масштабированием технологии. Максимальная производительность технологической линии составляет до 150 м мин^{-1} по готовому волокну, что обеспечивает возможность получения более 100 м^2 мембраны за смену.

В настоящее время освоена технология получения высокопроизводительных газоразделительных мембран без макропустот из полисульфона, характеризующихся сравнительно высокой селективностью по компонентам воздуха, а также, пригодных для разделения CO_2 содержащих смесей. Для производства таких мембран был использован коммерчески-доступный полимер производства Solvay, а формовочный раствор содержал диметилформамид, тетрагидрофуран и изопропиловый спирт. СЭМ микрофотографии образцов представлены в таблице 1 и на рисунке 1.

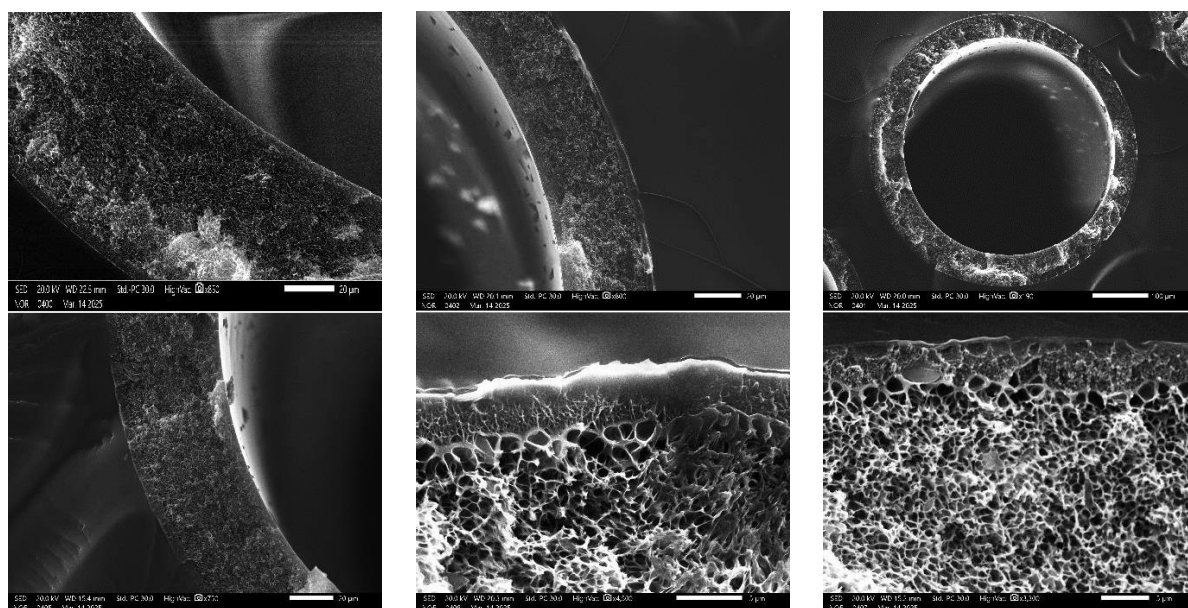


Рисунок 1. СЭМ микрофотографии образцов полволоконных мембран из полисульфона

Из представленных изображений поперечного скола полученных мембран видно, что отработанная технология позволяет получать бездефектное волокно с равномерной толщиной стенки без макропустот. Зачастую, для достижения приемлемой селективности необходимо проводить постобработку волокна для устранения микродефектов в тонком селективном слое, однако полученные мембраны не требуют такой процедуры.

Газотранспортные характеристики полученных волокон представлены в таблице 1.

Таблица 1. Газотранспортные характеристики полуволоконных мембран из ПСФ.

№	Q, GPU					α	
	N ₂	O ₂	CO ₂	H ₂ O	CO ₂ /N ₂	O ₂ /N ₂	H ₂ O/CO ₂
1	34.85	107.00	442.6	3300.00	12.7	3.07	7.5
2	3.73	19.40	70.12	715.22	18.8	5.20	10.2

Помимо мембран из полисульфона, на представленной технологической линии отработана технология получения гелий-селективных мембран из полиимида. Были получены опытные партии волокна из раствора, содержащего полимер, н- метилпирролидон и изопропиловый спирт. Полученные образцы характеризуются высокой селективностью, что позволяет использовать их для ряда промышленных задач (извлечение Не из природного газа и его очистка от примесей воздуха).

Кроме того, ведутся работы по освоению технологии получения микропористых мембран из полисульфона и полиэфирсульфона для производства полуволоконных мембран, востребованных в медицине.

Таким образом, организация опытного производства на базе лаборатории обеспечивает возможность трансфера результатов научно-исследовательских работ в промышленность и формирования технологического суверенитета РФ в области мембранной технологии.

ВЛИЯНИЕ ПАРОВ НА СВОЙСТВА МЕМБРАН И ПОКАЗАТЕЛИ ПРОЦЕССА РАЗДЕЛЕНИЯ ПАРОГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

М.Г.Шалыгин, А.А.Козлова, С.Ю.Маркова, В.В.Волков, И.Л.Борисов, Е.А.Грушевенко,

В.К.Грудковская, М.В.Бермешев, М.А.Зоткин, В.В.Тепляков

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва, Россия

Выбор мембраны для разделения компонентов газовой смеси во многом зависит от селективных свойств. Известно, что присутствие конденсируемых компонентов (паров), таких как CO_2 , C_3+ углеводороды, воды и др. может оказывать существенное влияние на транспорт других компонентов смеси, а также приводить к изменению свойств самого материала мембраны. Проницаемость некоторых компонентов смеси может снижаться, например, за счёт конкурентной сорбции, а при наличии пластификации или набухания селективного слоя мембраны увеличиваться. При этом селективность мембраны при разделении смеси может существенно отличаться от идеальной селективности, определяемой из проницаемости индивидуальных компонентов, что часто связано с различным состоянием материала мембраны. Сила проявления подобных эффектов зависит от таких параметров как температура, давление и состояние полимера.

В работе рассмотрены примеры разделения парогазовых смесей мембранами на основе различных полимеров: высокоэластического, частично кристаллического и стеклообразного, демонстрирующих различный характер изменения транспортных и селективных свойств. Показаны изменения позиций материалов на диаграмме Робсона при использовании данных о проницаемости индивидуальных компонентов и при разделении смесей. Проведено сравнение результатов математического моделирования мембранного разделения, выполненного с использованием величин идеальной селективности и с учётом изменения разделительных характеристик мембран в соответствии с установленными экспериментальными закономерностями.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

РАЗРАБОТКА МЕМБРАН ИЗ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ГЕЛИЯ ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА

О.Л. Войтик, К.И. Делендик, Н.В. Коляго

*Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук
Беларуси, Минск, Беларусь*

Во многих странах мира ведется интенсивная разработка безопасных малозатратных процессов выделения гелия из природного газа. В последнее десятилетие увеличилось число публикаций и коммерческих разработок в области мембранного разделения газов. Важной задачей становится создание материалов, обладающих необходимыми структурными, топологическими и транспортными свойствами, с высокой селективностью и производительностью по гелию. Одним из оптимальных вариантов искомого материала может служить анодный оксид алюминия (АОА), имеющий упорядоченной пористой структурой.

Целью работы было получение мембран из АОА с порами менее 3 нм, где реализуется механизм молекулярного просеивания, что обеспечивает исключительное проникание гелия.

В ходе работы разработана технология пористых диффузионных мембран из АОА, который формируется электрохимическим окислением алюминия в электролитах, слабо растворяющих оксид. Разработано оборудование для формирования АОА, которое обеспечило строгий контроль таких параметров процесса как: напряжение формирования при потенциостатическом режиме, плотность тока анодирования при гальваностатическом режиме, концентрацию и температуру электролита, время процесса. Конструкция позволила добиться термостабилизации по глубине ванны, что является особенно актуальным при анодировании пластин больших размеров.

В качестве исходного материала для синтеза мембран использовалась фольга высокочистого алюминия (не менее 99,99%). Изучались структура АОА, полученного в растворах щавелевой и фосфорной кислот в интервале температур от 5 до 60 °С и от 10 до 40 °С, при плотностях тока анодирования в пределах от 5 до 80 мА/см² и от 1 до 20 мА/см² соответственно. В результате проведенных исследований получены зависимости конечного формирующего напряжения от плотности тока анодирования и коэффициента выхода по току от плотности тока. Из анализа полученных результатов следует, что оптимальной температурой анодирования для электролита на основе щавелевой кислоты является 10 - 15 °С, при этом рекомендуется плотность тока 10 - 30 мА/см². Средняя пористость АОА при этих условиях варьируется от 20 до 40 %.

При анодировании в фосфорной кислоте с ростом температуры от 10 до 40 °С формирующее напряжение существенно уменьшалось. При высоких температурах преобладали процессы растравливания над процессами роста, поэтому использование этого электролита при температуре выше 20 °С нецелесообразно. Нижний диапазон ограничивается температурой 10 °С, при более низких температурах нельзя обеспечить достаточную скорость процесса. Поэтому оптимальными для этого электролита является температура 15 - 20 °С и плотность тока анодирования 4 - 5 мА/см². Найдено, что пористость АОА, полученного в фосфорной кислоте выше, чем в щавелевой, и колеблется в среднем от 30 до 52 %, в зависимости от условий выращивания.

Исследовано влияние температуры на электрические пробой оксидной пленки, поскольку использование высокого напряжения приводит к сильному разогреву металлической основы мембраны. Все это ведет к трещинам и дефектам в структуре формируемых пленок АОА.

Изучено влияния режимов анодирования на структурирование и рост пористой оксидной пленки. С увеличением напряжения формирования количество ячеек и пористость на единице площади оксида снижались.

Путем варьирования состава электролита и условий анодирования достигнуто управляемое изменения диаметров поры и ячейки. Представлена модель процесса роста пористого АОА.

Для гелиопроницаемых мембран разработан механизм структурной перестройки АОА непосредственно в процессе его получения. Формирование АОА проводилось при оптимизированных параметрах (температура 10 °С в 3 % растворе щавелевой кислоты, напряжение 70 В); по достижении необходимой толщины (~70 мкм) производилось плавное снижение формирующего напряжения до 10 В. При этом происходила структурная перестройка АОА: поры у поверхности алюминия делились, соответственно уменьшаясь в диаметре. Схема этого процесса показана на рисунке 1. Процесс анодирования замедлялся и с течением времени прекращался вовсе. В качестве селективного слоя в данной системе выступает тонкий барьерный слой, а пористый оксид выполняет роль носителя.

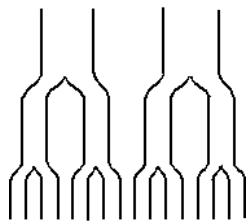


Рисунок 1. Схема процесса деления пор в результате снижения напряжения формирования

Газопроницаемость образцов (рисунок 2) изучалась на экспериментальном стенде испытания пористых мембран по методике “Определение газотранспортных характеристик структур на основе анодного оксида алюминия”. Эксперименты показали, что мембраны из АОА непроницаемы для метана и водорода, производительность по гелию составляет 3 - 6 мл/(см²·ч) при давлении гелия над мембраной 1,5 атм при комнатной температуре. Толщина барьерного слоя порядка 100 нм.



Рисунок 2. Микрофотография скола мембраны из АОА

ПОЛИСИЛОКСАНОВЫЕ МЕМБРАНЫ С УПРАВЛЯЕМЫМИ СВОЙСТВАМИ: МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВ И ЖИДКОСТЕЙ

Е.А. Грушевенко, Т.Н. Рохманка, П.О. Токарев, И.Л. Борисов, А.В. Волков

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва, РФ

Полидиметилсилоксан (ПДМС) один из самых широко применимых мембранных материалов [1]. Свое широкое распространение данных материал получил за счет своей высокой проницаемости, селективности, обусловленной сорбционной составляющей транспорта, а также стабильности транспортных свойств во времени и устойчивости во многих органических соединений за счет своей сшитой структуры. ПДМС применяют не только как самостоятельный мембранный материал, но и как селективный слой композиционных мембран, а также защитное или залечивающее покрытие асимметричных мембран. ПДМС получил широкое распространение в таких мембранных разделительных процессах как мембранное газоразделение, перапарация, пароразделение, нанофльтрация. Однако, несмотря на свою универсальность, для данного материала характерна ограниченная разделительная способность. В этой связи перспективным является подход по химической модификации полисилоксановой цепи с целью придания специфической селективности мембране и повышения её потенциала применения для конкретной разделительной задачи. Большинство существующих подходов по модификации полисилоксановых мембран сложны и многостадийны. Ранее в ИНХС РАН разработан подход по химической модификации полисилоксановых мембран путем введения боковых заместителей в полиметилгидросилоксан по реакции гидросилилирования. Такой подход позволил значительно упростить подход к получению мембран на основе модифицированных по боковой цепи полисилоксанов. Целью данной работы является направленный дизайн полисилоксановых мембран для эффективного разделения газов и жидкостей за счет варьирования природы и геометрии бокового заместителя и химической сшивки.

Основной для дизайна полисилоксановых мембран является представление о специфичности свойств бокового заместителя. Так, введение кислородсодержащих групп (например, эфирных, гидроксильных) приводит к возникновению в мембране специфического взаимодействия с CO_2 через диполь-квадрупольные взаимодействия. Введение гептаэтиленоксид метил эфирной группы в боковую цепь полиметилсилоксана приводит к повышению селективности разделения CO_2/N_2 и CO_2/CH_4 с 11 до 37 и с 3.5 до 10, соответственно, при коэффициенте проницаемости по CO_2 1300 Баррер [2]. Введение 20%

ундеценольных групп в полидецилметилсилоксан позволяет на порядок увеличить селективность мембраны в отношении альдегидов при первапорационном разделении модельной смеси реакции гидроформилирования в сравнении с полиалкилметилсилоксаном [3]

Продemonстрировано, что введение линейных алкильных заместителей C8+ позволяет достигнуть наибольших величин селективности разделения по паре газов н-бутан/метан, что обусловлено способностью гребнеобразных полисилоксанов образовывать надмолекулярные структуры в результате самоорганизации боковых цепей. Также определено влияние типа и длины сшивающего агента на структуру и транспортные свойства полиорганосилоксанов. Показано, что сшивка диеновым углеводородом позволяет получить более селективный полимер, в то время как полисилоксановая сшивка позволяет увеличить его проницаемость [4]. Перспективным направлением развития данной области является введение алкильных боковых заместителей одновременно с четным и нечетным количеством атомов углерода. Полученная таким образом структура позволяет разделять газы с близкими кинетическими диаметрами, в частности, повысить селективность разделения пары CH₄/N₂ с 3.3 до 4.1.

Полисилоксановые мембраны с фторсодержащими заместителями перспективны для выделения биоспиртов из ферментационных смесей. Комбинация высокоселективных полидецилметилсилоксановых блоков и полиметилпентафторпропилакрилатных блоков позволяет снизить поверхностную энергию полимерной пленки и практически полностью предотвратить фаулинг, а также повысить проницаемость мембран при сохранении рекордно высокой селективности полидецилметилсилоксана [5].

Таким образом, комбинируя химическую модификацию полисилоксанов, можно получать мембраны с заданными транспортными и селективными свойствами под конкретные задачи. Это делает данный класс полимеров чрезвычайно гибким инструментом в мембранных технологиях.

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского Научного Фонда № 23-79-10265. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН».

Литература:

1. Е.А.Грушевенко, И.Л.Борисов, А.В.Волков. // Нефтехимия, 2021, Т. 61, С. 571-590

2. *E.A.Grushevenko, S.E.Sokolov, D.N.Kholodkov, A.V.Arzumanyan, N.Yu.Kuznetsov, P.V.Nikul'shin, S.D.Bazhenov, A.V.Volkov, I.L.Borisov, A.L.Maksimov.* // *Reactive and Functional Polymers*, 2025, V. 206 P. 106102.
3. *E.A.Grushevenko, T.N.Rokhmanka, I.L.Borisov, A.V.Volkov, S.D.Bazhenov* // *Polymers*, 2023, V.15. P. 723.
4. *E.Grushevenko, T.Rokhmanka, S.Sokolov, A.Basko, I.Borisov, K.Pochivalov, A.Volkov.* // *Polymers*, 2023. V. 15, P. 4436.
5. *T.Rokhmanka, E.Grushevenko, Y.Bogdanova, J.Kostina, G.Golubev, A.Volkov, I.Borisov* // *Reactive and Functional Polymers*, 2025, V. 211, P. 106200

ТИТАНОСИЛИКАТНЫЕ МИНЕРАЛЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ ДЛЯ МОДИФИКАЦИИ ПЕРВАПОРАЦИОННЫХ И ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ МЕМБРАН

А.Ю.Пулялина¹, А.Е.Мухин¹, Е.Б.Лодонова¹, Г.О.Калашникова², В.Н.Яковенчук²,

И.С.Курындин³, Г.А.Полоцкая³

¹ *ФГБОУ Санкт-Петербургский Государственный Университет, Институт Химии,
Санкт-Петербург, Россия*

² *Центр исследований наноматериалов, Кольский научный центр РАН, Апатиты*

³ *Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – Петербургский институт ядерной физики
– Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург, Россия*

Устойчивое развитие мембранных технологий требует новых высокоэффективных мембран. Для создания мембранных материалов «следующего поколения» используют метод модификации известных полимеров. Отличительной особенностью данной работы является выбор в качестве модифицирующей добавки новых цеолитоподобных соединений с открытой и жесткой каркасной структурой - титаносиликатных минералов: линтисит и натисит. Содержание в природе таких минералов ограничивается несколькими десятками граммов, для данной работы синтезированы их аналоги. В качестве матрицы мембран использовали сополиимид Р84 {(сополиимид 3,3',4,4'-бензофенонтетракарбонового диангидрида и (80% толуолдиизоцианата + 20% метилендифенилдиизоцианата))} (соПИ). Объектами исследования стали гибридные мембраны, которые были получены включением в соПИ матрицу титаносиликатных минералов (до 20 масс.%): линтисит $\text{LiNa}_3\text{Ti}_2(\text{Si}_2\text{O}_6)_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ММ 544 г/мол; плотность 2.77 г/см³) и натисит $\text{Na}_2\text{TiO}(\text{SiO}_4)$ (ММ 202 г/мол; плотность 3.15 г/см³).

Транспортные свойства новых мембран изучены в процессе первапорации при разделении смеси вода/изопропанол (ИПС) с малым содержанием воды (5 и 12 масс.%), включая азеотропный состав. Добавки 20 масс.% титаносиликатов в состав соПИ понижают проницаемость, вследствие увеличения плотности мембраны и соответственно уменьшения свободного объема. Мембрана соПИ/натисит обладает большей проницаемостью по сравнению с соПИ/лентисит. Все мембраны были селективны по отношению к воде. Фактор разделения ($\alpha_{\text{вода/ИПА}}$) для гибридных мембран выше, чем для соПИ. Наиболее существенно повышают эффективность разделения добавки натисита, что связано с повышенной плотностью этой мембраны, препятствующей проникновению крупных молекул ИПС. Оценка индекса первапорационного разделения азеотропной смеси вода–ИПС показала, что соПИ/натисит мембрана эффективна более чем в три раза по сравнению с соПИ мембраной.

Для исследования газотранспортных свойств использовали мембрану соПИ/натисит(5%) в сравнении с соПИ мембраной. Коэффициент проницаемости газов He, O₂, N₂ и CO₂ через гибридную мембрану ниже, по сравнению с соПИ мембраной. При этом селективность разделения пар газов H₂/N₂, CO₂/N₂ и O₂/N₂ улучшается в гибридной мембране за счет включения модификатора натисит.

В результате проведенных исследований созданы новые гибридные мембраны на основе сополиимида Р84 с включением добавок титаносиликатных минералов линтисит и натисит. Получены данные о структуре мембран, их физико-механических характеристиках и транспортных свойствах при дегидратации смеси вода-изопропанол в процессе первапорации. Оптимальной структурой, наиболее перспективной при дегидратации смеси вода-изопропанол является соПИ/натисит(20%) мембрана. Показано, что в мембране соПИ/натисит(5%) улучшается селективность газоразделения.

Работа проведена в рамках гранта РФФИ № 24-23-00374.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОПРОНИЦАЕМЫХ ПОЛИСУЛЬФОНОВЫХ ПОЛОВОЛОКОННЫХ МЕМБРАН ДЛЯ УЛАВЛИВАНИЯ CO₂ МЕТОДОМ МЕМБРАННО-АБСОРБЦИОННОГО ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ

А.А. Атласкин¹, К.А. Смородин¹, С.С. Крючков^{1,2}, М.Е. Атласкина¹, В.В. Жмакин¹,

И.В. Воротынцев^{1,3}

¹ *ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Москва, Россия*

² *ФГАОУ ВО Первый МГМУ им. И.М. Сеченова Минздрава России (Сеченовский
Университет), Москва, Россия*

³ *АО «ВНИИСВ», Тверь, Россия*

Производство энергии является одним из важнейших процессов для человеческой цивилизации. При этом, по разным оценкам, на производство энергии приходится от 25 до 85 % выбросов основного парникового газа Земли — диоксида углерода. Соответственно, одним из наиболее эффективных и значимых способов снизить нагрузку на окружающую среду является проектирование и разработка новых энергоэффективных систем улавливания углекислого газа из этого источника его выбросов.

Наиболее распространенным современным методом улавливания диоксида углерода является абсорбция с применением водных раствором аминоспиртов. Основным преимуществом этого метода является высокая степень улавливания диоксида углерода. Однако эта технология характеризуется и весьма существенными недостатками. К ним относятся необходимость регенерации абсорбента при сравнительно высоких температурах и сложное аппаратное оформление.

Новым подходом к улавливанию CO₂ является применение гибридных методов, которые могут сочетать преимущества обоих, абсорбции и мембранного разделения. Таким методом является мембранно-абсорбционное газоразделение, который представляет собой комбинацию мембранного газоразделения и аминной абсорбции. При этом данный метод использует все преимущества его частей, а недостатки аминной абсорбции нивелируются — сорбент регенерируется не путем нагревания, как в традиционном методе, а путем десорбции под действием градиента давления.

В настоящей работе были получены высокопроницаемые мембраны из полисульфона (ПСФ) – настраиваемого и хорошо известного материала. Для приготовления формовочного раствора использовались диметилформамид (ДМФ), тетрагидрофуран (ТГФ) и изопропанол (ИПА). В качестве абсорбента использовались водные растворы моноэтаноламина с

различным содержанием ионной жидкости – бис (2-гидроксиэтил) диметиламмония глицинат (0 – 30 %).

В результате варьирования воздушного зазора при формировании волокна был получен набор образцов поволоконных мембран с различными массообменными характеристиками (рисунок 1 и таблица 1).

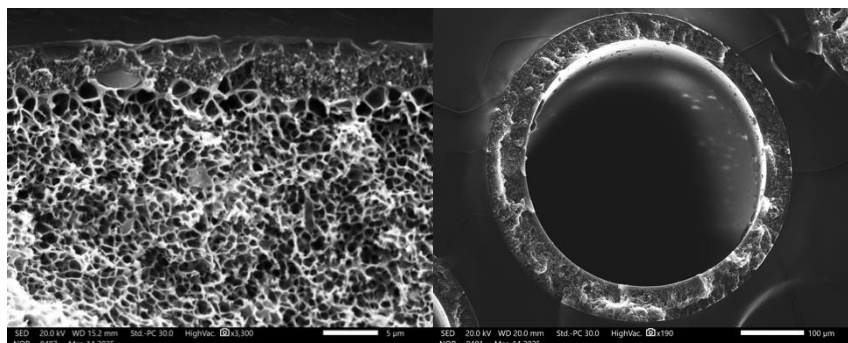


Рисунок 1. СЭМ микрофотографии полученных полых волокон ПСФ.

Таблица 1. Газотранспортные характеристики полученных полых волокон

№	Воздушный зазор, см	Q, GPU			α	
		N ₂	O ₂	CO ₂	CO ₂ /N ₂	O ₂ /N ₂
1	10	316.49	411.44	1171.01	3.7	1.30
2	15	214.66	364.93	1030.37	4.8	1.70
3	20	123.9	284.96	805.35	6.5	2.3
4	25	34.84	108.00	463.37	13.3	3.10
5	30	3.88	20.96	75.27	19.4	5.40

Как видно из результатов, представленных в таблице 1, в образце № 1 – 3 присутствуют точечные отверстия, так как измеренная селективность полученного волокна значительно ниже селективности пленочных структур ПСФ. Образование очень тонкого селективного слоя или его образование с большим количеством дефектов связано со временем нахождения в воздушном зазоре, где легко испаряется высоколетучий ТГФ. Видно, что в случае данного состава формовочного раствора и технологических параметров формирования волокна размер воздушного зазора 25 – 30 см позволяет сформировать достаточно тонкий и бездефектный селективный слой. Для образца № 5 настоящего исследования толщина селективного слоя составляет около 53 нм. Как видно из микрофотографий СЭМ образцов № 4 и № 5 в их структуре отсутствуют макропустоты.

Далее, было выполнено экспериментальное определение эффективности процесса мембранно-абсорбционного газоразделения на примере улавливания CO₂ из смеси, имитирующей состав дымовых газов.

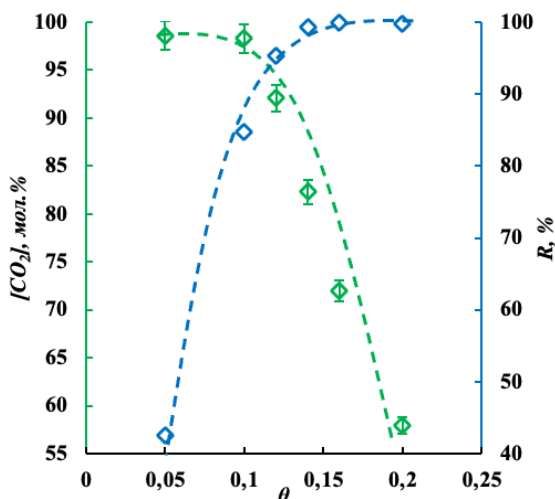


Рисунок 2. Зависимости концентрации CO_2 в потоке пермеата и степени извлечения от величины доли отбора.

Как видно из графиков на рисунке 2, использование образца волокна № 1 позволяет осуществлять разделение дымовых газов при расходе сырья $250 \text{ см}^3 \text{ мин}^{-1}$ в достаточно широком диапазоне значений доли отбора (0,05 – 0,2). При минимальном значении доли отбора 0,05 обеспечивается поток пермеата, практически полностью состоящий из CO_2 . Тем не менее, данные условия процесса не позволяют обеспечить требования по степени извлечения CO_2 более 90%. При доле отбора 0,05 ее значение составляет 42,5%. При этом метод мембранной абсорбции газов позволяет эффективно улавливать CO_2 при доле отбора 0,1 – 0,15. Дальнейшее увеличение этого значения увеличивает степень извлечения, но резко снижает содержание CO_2 в потоке пермеата.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда проект № 23-79-10288.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ РОССИЙСКИХ КОММЕРЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ФУРФУРОЛА ПАРОФАЗНЫМ МЕМБРАННЫМ МЕТОДОМ

А.А. Козлова, В.К. Грудковская, М.Г. Шалыгин

Институт нефтехимического синтеза А.В. Топчиева, Москва, Россия

Топливо и химические продукты, полученные из биомассы, призваны стать эффективными заменителями нефтяных продуктов. К таким продуктам относится фурфурол, интерес к которому сильно возрос за последние 5 лет [1]. Фурфурол является молекулой-платформой для получения более чем 1600 химических продуктов. В настоящее время, единственный способ получения фурфурола – гидролиз пентозансодержащего растительного сырья (гемицеллюлозы). К сожалению, типичное содержание фурфурола в водном конденсате после гидролиза пентоз мало и составляет от 3 до 6 масс. %, что требует дальнейшей стадии концентрирования до получения товарного фурфурола (98.5 масс. %). Традиционно для выделения фурфурола используется многостадийная ректификация, которая характеризуется высокими эксплуатационными и капитальными затратами (20 т пара на 1 т фурфурола) [2].

Технология мембранного разделения рассматривается как перспективное решение снижения затрат на выделение фурфурола вследствие относительно низких энергозатрат, отсутствия реагентов, модульности и легкости масштабирования. Удельные затраты на мембранное разделение мало зависят от объема перерабатываемого сырья, в отличие от ректификации, что позволит эффективно использовать малогабаритные мембранные установки для локального производства фурфурола на месте образования отходов биомассы.

Основной проблемой внедрения мембранного метода является ограниченное количество данных о свойствах мембран при разделении смесей вода/фурфурол. Текущие работы посвящены, в основном, исследованию первапорации гидролизного конденсата [3]. Однако, из-за засорения мембранных модулей продуктами осмоления фурфурола применение первапорации сильно затруднено, а реализация первапорации гидролизата не реальна по причине осаждения на мембране гидрофобных коллоидов лигногуминовых веществ.

Парофазный мембранный метод, основанный на отдувке или отгонке фурфурола из исходного жидкого раствора с последующей мембранной стадией разделения паровой фазы, может быть наиболее подходящим для рассматриваемой задачи. По сравнению с первапорацией одно из преимуществ парофазного мембранного метода – контакт мембраны

именно с паровой фазой исходного раствора, которая обогащается парами фурфурола и не содержит нелетучих компонентов, загрязняющих мембрану [4].

Зачастую в работах, посвященных исследованию первапорации приводятся характеристики процесса в целом – удельная производительность и фактор разделения, рассчитанный исходя из состава исходной жидкой фазы и конденсата, и, таким образом, основные характеристики самой мембраны остаются неизвестными. В паровом мембранном методе учитывается информация о парожидкостном равновесии разделяемой смеси, что позволяет рассчитать движущую силу переноса каждого из компонентов и получить транспортные и разделительные характеристики мембраны, а также оценить вклад мембраны в эффективность парового разделения.

Весьма эффективным подходом решения данной задачи разделения является подбор промышленно выпускаемых мембран российского производства, которые ранее не применялись для выделения фурфурола, а именно: плоская композиционная газоразделительная мембрана МДК на основе кремнийорганического блоксополимера (ЗАО «НТЦ «Владипор»), полуволоконная асимметричная газоразделительная мембрана на основе полифениленоксида (ПВ ПФО) («НПО Гелиймаш»), плоская композиционная обратноосмотическая мембрана КМ на основе ароматического полиамида (АО «РМ-Нанотех»).

В данной работе впервые получен массив новых экспериментальных данных о проницаемости и селективности мембран МДК, ПВ ПФО и КМ при разделении бинарных растворов фурфурола в воде в диапазоне температур от 50 до 90 °С с содержанием фурфурола от 2 до 8 масс. %. Рассчитаны значения кажущейся энергии активации проницаемости паров фурфурола. Мембрана МДК показала доминирующую проницаемость для паров фурфурола, а мембраны ПВ ПФО и КМ – доминирующую проницаемость для паров воды, что в перспективе позволяет организовать более эффективное применение технологии мембранного разделения на различных этапах процесса производства фурфурола.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (РНФ № 24-79-00330, <https://rscf.ru/project/24-79-00330/>).

Литература:

[1] *Jorqueira D.S, Moya S.F., Vilcocq L., Richard D., Fraga M.A., Suppino R.S.* Critical review of furfural and furfuryl alcohol production: Past, present, and future on heterogeneous catalysis // *Appl. Cat. A: General*. 2023. P. 119360.

- [2] *Lee C., Wu T.Y.* A review on solvent systems for furfural production from lignocellulosic biomass // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2021. V. 137. P. 110172.
- [3] *Zhuang Y., Si Z., Pang S., Wu H., Zhang X., Qin P.* Recent progress in pervaporation membranes for furfural recovery: A mini review // *J. Clean. Prod.* 2023. P 136481.
- [4] *Shalygin M.G., Kozlova A.A., Teplyakov V.V.* // Vapor Phase Separation of Water–Alcohol Mixtures with Industrial Nanofiltration Membrane NaRM. *Membr. Membr.Technol.* 2022. V. 4. P. 258-266.

ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ НОРБОРНЕНА ДЛЯ ПРОЦЕССОВ МЕМБРАННОГО ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ

П.П.Лежнин¹, Е.В.Бермешева¹, Д.А.Алентьев¹, А.И.Возняк¹,

И.Л.Борисов¹, А.В.Волков¹, М.В.Бермешев^{1,2}

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

²Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия

Стремительное развитие технологий и ужесточение экологических норм в промышленности способствуют росту интереса к разработке новых мембранных полимерных материалов, применяемых для газоразделения (рис. 1). Одним из перспективных классов мономеров для получения таких полимеров являются производные норборнена [1-3]. Например, полинорборнены с кремний- и германийорганическими группами в боковых заместителях, как правило, обладают привлекательной комбинацией высокой газопроницаемости с высокой термической и химической стабильностью. Однако доступность этих полимеров является ключевой проблемой. В частности, «краеугольный камень» в их получении – трудоёмкий и затратный синтез соответствующих мономеров с использованием металлоорганических реагентов. Создание и развитие простых, желательно одностадийных, подходов как к синтезу мономеров, так и к соответствующим полимерам сделают соответствующие полимерные материалы более доступными и привлекательными как для фундаментальных исследований, например, изучения взаимосвязей «структура – свойства», так и для практических применений в различных областях.

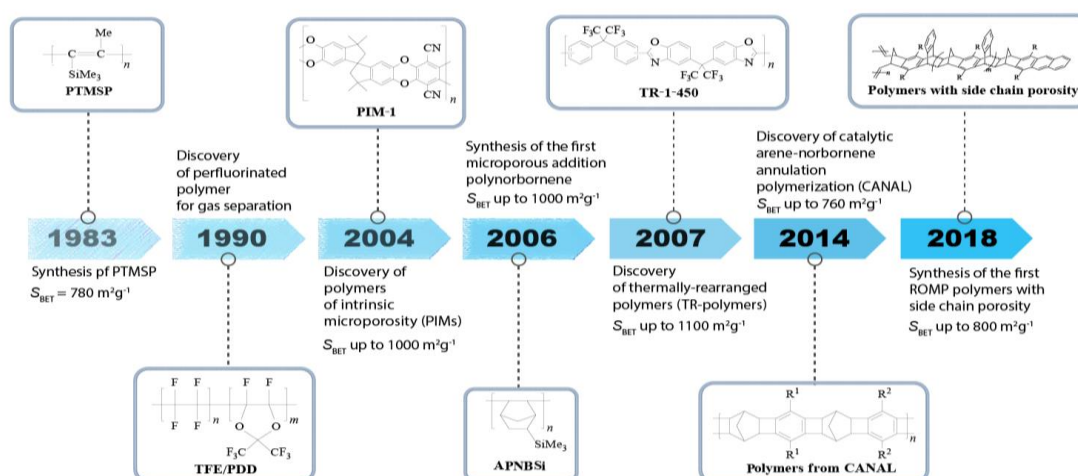


Рисунок 1. Основные классы высокопроницаемых стеклообразных полимеров.

В докладе будут представлены последние достижения в области направленного синтеза мембранных материалов на основе производных норборнена, в том числе с использованием стереоселективных реакций гидросилилирования и бис-силилирования, и приведено сопоставление их свойств с родственными полимерными системами, разрабатываемыми для аналогичных задач (рис. 1).

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 25-13-00478).

Литература:

1. Wozniak A.I., Bermesheva E.V., Petukhov D.I., Lunin A.O., Borisov I.L., Shantarovich V.P., Bekeshev V.G., Alentiev D.A., Bermeshev M.V. // *Adv. Funct. Mater.* 2024. V. n/a. P. 2405461.
2. Wang X., Wilson T.J., Alentiev D., Gringolts M., Finkelshtein E., Bermeshev M., Long B.K. // *Polym. Chem.* 2021. V. 12. P. 2947-2977.
3. Onchi A., Corona-García C., Santiago A.A., Téllez Arias Gabriela M., Alfonso I., Vargas J. // *Curr. Org. Chem.* 2024. V. 28. P. 1144-1153.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПЛАЗМА ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ГАЗОСЕЛЕКТИВНЫХ СВОЙСТВ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Д.А.Сырцова¹, А.В.Зиновьев², Р.Ю.Никифоров¹, А.Ю.Алентьев¹, М.С.Пискарев²,

А.И.Возняк¹, М.В.Бермешев¹, А.А.Кузнецов², А.Б.Гильман²

¹*ФГБУН ИНХС РАН, Москва, Россия*

²*ФГБУН ИСПМ РАН, 117393, Москва, Россия*

Применение различных методов поверхностной модификации полимерных пленок и мембран наряду с синтезом новых полимеров позволяет получать мембраны с улучшенными характеристиками, в том числе и газоразделительными. При этом преимущество имеют наиболее экологически безопасные подходы, основанные на безрастворных технологиях, одним из которых является обработка поверхности мембран в низкотемпературной плазме.

В работе исследовано влияние односторонней поверхностной модификации в низкотемпературной плазме тлеющего разряда на газотранспортные и газоразделительные свойства полимерных пленок из частично кристаллического полифениленоксида (ПФО) и аддитивного полиэтилиденнорборнена (АПЭНБ). Модификацию проводили в разряде постоянного тока пониженного давления, рабочим газом служил воздух ($p \sim 15$ Па), ток разряда - 50 мА, время обработки - 10-60 с. Проницаемость O_2 , N_2 , CO_2 , CH_4 , He и H_2 через образцы исследовалась дифференциальным методом с газохроматографическим окончанием, а исследование влияния модификации на коэффициенты диффузии и растворимости газов проводилось барометрическим методом при температуре мембранной ячейки 20-25 °С.

Найдено, что в результате модификации происходит изменение химической структуры поверхностного и приповерхностного слоев как ПФО, так и АПЭНБ, в частности, наблюдается образование кислородсодержащих групп. Также отмечено существенное влияние обработки на шероховатость и гидрофильные свойства поверхности исследуемых пленок. Исследование закономерностей влияния обработки в низкотемпературной плазме на газотранспортные параметры среднепроницаемых стеклообразных полимеров показало, что в результате модификации происходит значительное изменение показателей как для пленок ПФО, так и для пленок АПЭНБ, при этом наиболее заметный эффект отмечен для азота и метана, а значения эффективных коэффициентов проницаемости гелия и водорода либо остаются на исходном уровне, либо незначительно увеличиваются в зависимости от условий обработки. Установлено, что оптимальное время обработки для обоих полимеров находится в интервале 20-40 с, превышение которого не приводит к дальнейшему улучшению показателей, а в ряде

случаев со временем заметно ухудшает газоразделительные и механические свойства образцов. Отмечено, что при выявленных общих закономерностях структура полимера оказывает существенное влияние на конечные показатели селективности. Так, при общем возрастании селективности по всем исследуемым парам газов максимальный эффект для пары O_2-N_2 достигается в случае ПФО, для которого селективность с 4.2 возрастает до 9 [1], а в случае APENB - для метан-содержащих пар газов, в частности, $He-CH_4$ и H_2-CH_4 , для которых селективность составляет после хранения образцов на воздухе в течении месяца 113 и 200, соответственно, при сохранении уровня потока по наиболее проницаемым компонентам.

Полученные результаты подтверждают результативность данного метода модификации для улучшения газоразделительных свойств стеклообразных полимеров различной структуры и мембран на их основе, что позволит повысить эффективность их применения в различных процессах газоразделения, например, для разделения компонентов воздуха и метан-содержащих смесей.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН, модифицирование в плазме выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, номер темы: FFSM-2024-0002.

Авторы выражают благодарность Скрылевой Е.А. и Гатину А.К. за проведение исследований структуры модифицированных образцов.

Литература:

М.С. Пискарев, А.В. Зиновьев, А.Б. Гильман, Е.А. Скрылева, Б.Р. Сенатулин, А.К. Гатин, Д.А. Сырцова, А.Ю. Алентьев, А.А. Кузнецов// Перспективные материалы 2025, № 2, С. 28 – 40.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОТРАНСПОРТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ МЕМБРАН ДЛЯ ЗАДАЧ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

К.А. Смородин¹, С.С. Крючков^{1,2}, А.А. Атласкин¹, М.Е. Атласкина¹, И.В. Воротынцев^{1,3}

¹ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Россия, Москва

²ФГАОУ ВО Первый МГМУ им. И.М. Сеченова Минздрава России (Сеченовский
Университет), Москва, Россия

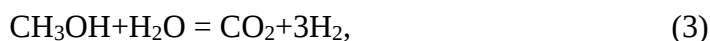
³АО «ВНИИСВ», Тверь, Россия

Синтез-газ играет ключевую роль в химической промышленности как промежуточное сырьё. Водород, содержащийся в его составе, широко используется для производства аммиака (основного компонента удобрений), синтеза метанола, гидрогенизации углеводородов, а также в нефтехимии и топливных элементах [1]. Окись углерода, в свою очередь, также является ценным химическим сырьём, необходимым для получения высокоценных продуктов, таких как уксусная и муравьиная кислоты, уксусный ангидрид и диметилформамид [2].

Соотношение концентраций компонентов в синтез-газе может колебаться в широком диапазоне значений, так как зависит как от применяемого сырья, так и от вида конверсии — водяным паром или кислородом:



Еще одним источником водорода является газовая смесь, наиболее встречающаяся в промышленности - продукты паровой конверсии метанола, получение которых описывается уравнением



Одним из перспективных методов выделения водорода из газовых смесей является мембранное газоразделение. Этот процесс обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционными методами: экологичность, лёгкость масштабирования и интеграции в существующие промышленные процессы [3,4].

В данной работе изучаются газотранспортные характеристики коммерчески доступных газоразделительных мембран, изготовленных на основе полисульфона

(ПСФ), полифениленоксида (ПФО), полиимида (ПИ), полиэфиримида (ПЭИ) применяемых для разделения газовых смесей H_2/CO и H_2/CO_2 . В результате исследования будут выявлены наиболее эффективные и селективные мембраны для данных задач.

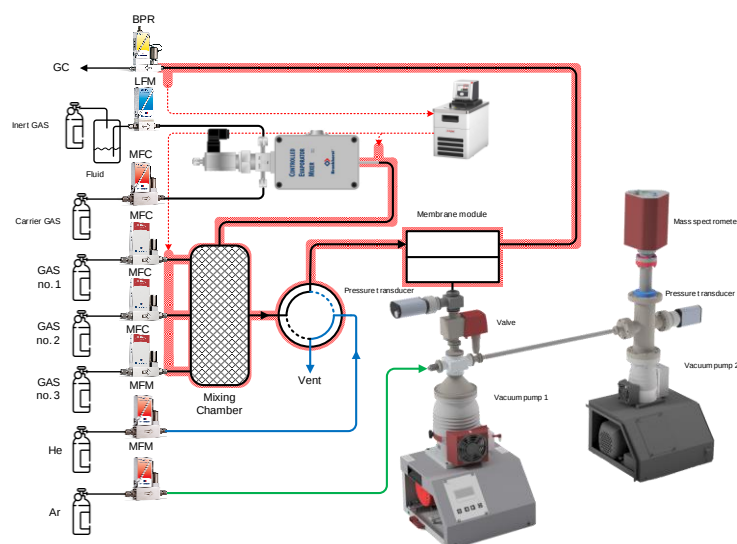


Рисунок 1. Принципиальная схема установки для определения газотранспортных характеристик мембран в сопряжении с масс-спектрометром

Исследование газотранспортных характеристик мембран проводилось с помощью специально разработанного экспериментального стенда с применением масс-спектрометрии (рисунок 1). Величину давления газа в полости высокого давления модуля и объемные расходы газа регистрировали с помощью программного обеспечения (ПО) FlowPlot, давление в полости низкого давления модуля и камере масс-спектрометра регистрировали с помощью ПО PV TurboViewer, а масс-спектр записывали в ПО PV MassSpec. Газотранспортные характеристики исследованных коммерчески доступных мембран были определены для случая разделения газовых смесей H_2/CO_2 (50/50 об.%) и H_2/CO (50/50 об.%) (таблица 1 и таблица 2).

Таблица 1. Газотранспортные характеристики исследуемых полуволоконных газоразделительных мембран для случая разделения смеси H_2/CO_2 (50/50 об.%)

Мембрана	Q, GPU ^a		α_{H_2/CO_2}
	CO ₂	H ₂	
ПСФ	65.3	130.7	2.0
ПФО	86.9	203.6	2.34
ПЭИ	15.3	77.6	5.07
ПИ	48.5	84.9	1.75

Таблица 2. Газотранспортные характеристики исследуемых полуволоконных газоразделительных мембран для случая разделения смеси H₂/CO (50/50 об.%)

Мембрана	Q, GPU ^a		$\alpha_{H_2/CO}$
	CO	H ₂	
ПСФ	3.8	112	29.4
ПФО	7.4	211.9	28.5
ПЭИ	1.3	80.2	59.8
ПИ	3.3	92.4	28.3

$$^a 1 \text{ GPU} = 1 \times 10^{-6} \text{ см}^3(\text{STP}) \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см.рт.ст.}^{-1}$$

Исследованы газотранспортные характеристики коммерчески доступных полимерных газоразделительных мембран для смесей H₂/CO (50/50 об.%) и H₂/CO₂ (50/50 об.%). Мембраны на основе ПЭИ обладают высокой селективностью (5.07 для H₂/CO₂ и 59.8 для H₂/CO), но низкой производительностью. Мембрана из ПФО показывает лучшую производительность: проницаемость H₂ — 216.3 GPU, для смесей H₂/CO и H₂/CO₂ — 211.9 и 203.6 GPU, селективности — 28.5 и 2.34 соответственно. Мембрана на основе ПСФ имеет селективность 34 для H₂/CO и 2.1 для H₂/CO₂. Различие между массопереносом идеальных газов и разделением смеси H₂/CO на ПСФ мембране — около 15%. Проницаемость H₂ снижается для всех мембран при разделении смеси H₂/CO.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках научного проекта по государственному заданию № FSSM-2023-0004.

Литература:

1. Huang L., Xing Z., Zhuang X., Wei J., Ma Y., Wang B., Jiang X., He X., Deng L., Dai Z. // *Separ. Purif. Technol.* 2022. V. 297. P. 121504.
2. Kildahl H., Wang L., Tong L., Cao H., Ding Y. // *J. CO₂ Util.* 2022. V. 65. P. 102181.
3. Vakharia V., Salim W., Gasda M., Winston Ho W.S. // *J. Membrane Sci.* 2017. V. 533. P. 220-228.
4. David O.C., Gorri D., Urtiaga A., Ortiz I. // *J. Membrane Sci.* 2016. V. 514. P. 32-40.

ПЛЕНОЧНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРАХМАЛА И ХИТОЗАНА ДЛЯ ПИЩЕВОЙ УПАКОВКИ

Д.М. Зарубин, М.С. Масленникова, Е.В. Саломатина, Л.А. Смирнова, Н.В. Абарбанель,
А.Н. Петухов

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Н. Новгород, РФ

В современном мире полимеры получили широкое распространение в различных отраслях промышленности, причем около 25% из них приходится на пищевую упаковку. Основными материалами, используемыми для хранения продуктов, являются полиэтилен (ПЭ), полиэтилентерефталат (ПЭТ) и полипропилен (ПП) благодаря комплексу требуемых свойств и низким затратам на производство. Однако возрастающие объемы производства и сложности с утилизацией привели к проблеме накопления значительного количества полимерных отходов, которые под действием внешних факторов превращаются в микро- и нанопластик. Более того, большинство упаковок предназначено для одноразового использования, что лишь увеличивает количество накапливающихся отходов. Актуальной задачей является разработка биоразлагаемых материалов для упаковки, способных заменить синтетические полимеры. Наиболее перспективными кандидатами на эту роль являются полисахариды из-за их распространенности в природе, возобновляемости сырьевых источников и экологичности. Крахмал и хитозан являются наиболее распространенными полисахаридами после целлюлозы. Помимо биоразлагаемости и биосовместимости, крахмал является самым дешевым полисахаридом, а хитозан обладает хорошей пленкообразующей способностью и умеренной антибактериальной активностью.

В настоящей работе рассмотрены метод получения пленок на основе модифицированных крахмала и хитозана, их физико-механические свойства, коэффициент проницаемости для N_2 , O_2 и CO_2 при 23°C, защитные свойства от УФ-излучения и биоразлагаемость.

Для совмещения молекул хитозана (ХТЗ) и крахмала (КРХ) проводили их предварительную модификацию. Крахмал модифицировали привитой полимеризацией с акриламидом (АА) в массовом соотношении 1:2. Хитозан был модифицирован энантовым альдегидом (ЭА) с образованием оснований Шиффа. После модификации совмещали высаженный привитой сополимер КР-АА с 3% водно-кислотным раствором ХТЗ-ЭА. После полного растворения образцы центрифугировали для удаления пузырьков воздуха и получали пленки на пленкозаливочной машине XiamenTMAX-ТМН на лавсановой подложке в массовых соотношениях модифицированных крахмала к хитозану 1:1, 2:1 и 3:1. Для

улучшения физико-механических характеристик композиций в качестве пластификатора использовали глицерин в количестве 25% от массы сополимера. Пленки сушили в условиях равномерного испарения воды при температуре 40°C и атмосферном давлении до постоянной массы. Для контроля состава композиций применяли ИК-Фурье спектроскопию.

Газотранспортные характеристики полимерных пленок исследовали на примере чистых газов, а именно N₂, O₂ и CO₂ при 23°C по методике, описанной в [1]. Увеличение доли модифицированного крахмала в пленках приводило к уменьшению коэффициента проницаемости (P) для N₂ и O₂, а для CO₂ наоборот к увеличению. Коэффициенты проницаемости полимерных композиций для кислорода показывают, что пленки являются среднебарьерными и превосходят по барьерным свойствам такие материалы, как ПЭ, ПП, ПЭТ и биаксиально-ориентированный полипропилен (БОПП) (Табл. 1.)

Таблица 1. Коэффициенты проницаемости для кислорода различных материалов.

Материал	P, Баррер
КРХ-АА-ХТЗ (1:1)	0,023
КРХ-АА-ХТЗ (2:1)	0,019
КРХ-АА-ХТЗ (3:1)	0,011
ПЭТ	0,029
ПЭ	1,300
ПП	1,021
БОПП	0,126

Физико-механические характеристики (прочность при растяжении и удлинение при разрыве) материала определяли на разрывной машине Roell/Zwick Z005. Испытания проводили при скорости растяжения 10 мм/мин на образцах толщиной 60±5 мкм в виде прямоугольников шириной 15 мм. Установлена зависимость физико-механических свойств от состава композиций. Наиболее лучшими показателями прочности на разрыв и удлинения обладают композиции с соотношением модифицированных крахмала к хитозану 1:1.

Биоразлагаемость композиционного материала на основе модифицированных крахмала и хитозана изучали с использованием штамма гриба *Aspergillus niger* van Thieghem, который является наиболее активным биodeградирующим агентом широкого круга промышленных и строительных материалов. Результаты анализа продуктов разложения с помощью хромато-масс-спектрометрии показывают, что после третьей недели инкубации в спектрах перестают

обнаруживаться продукты разложения крахмала и хитозана. После четвертой недели на спектрах не обнаруживается акриламид, а лишь продукты метаболизма грибов, что свидетельствует о полном биоразложении мембран.

Пропускную способность УФ-излучения синтезированных композиций изучали на сканирующем спектрофотометре Mettler Toledo UV5Nano Excellence в диапазоне длин волн от 190 до 760 нм с шагом 0,2 нм. Установлено, что все образцы пропускают не более 20% УФ-излучения (от 190 до 380 нм), а некоторые длины волн способны блокировать до 96%.

В рамках настоящей работы был предложен и описан метод получения новых полимерных пленок на основе модифицированных крахмала и хитозана. Установлено влияние доли модифицированного крахмала на свойства полимерных пленок. Оптимальными параметрами на основании результатов газотранспортных и физико-механических испытаний обладают пленки с соотношением модифицированных крахмала к хитозану 2:1.

Работа выполнена при поддержке Программы стратегического академического лидерства «Приоритет 2030» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Литература:

Sazanova T.S., Otvagina K.V., Kryuchkov S.S., Zarubin D.M., Fukina D.G., Vorotyntsev A.V., Voroyntsev I.V. // Langmuir. 2020. V. 36. P. 12911-12921.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО МЕМБРАННОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА В ПРОЦЕССАХ ПАРОВОГО РИФОРМИНГА УГЛЕВОДОРОДОВ

И.С. Петриев^{1,2}, П.Д. Пушанкина¹, С.Н. Иванин¹, М.В. Папезжук¹, А.И. Симонов¹

¹*Кубанский государственный университет, Краснодар*

²*Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону*

Мембраны на основе палладия являются перспективным материалом для получения и очистки водорода в лабораторных и промышленных условиях [1, 2]. Однако, при низких температурах ($< 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) они практически непроницаемы. Преодолеть это условие можно путем модификации поверхности мембраны покрытиями-катализаторами на основе наночастиц [3]. Нанесение таких покрытий позволит интенсифицировать транспорт водорода и сделать его вообще возможным в условиях низких температур, где подавляющее влияние на процесс проникновения водорода оказывают поверхностные стадии. Поэтому целью исследования была разработка высокоактивных каталитических систем на основе Pd-наночастиц, способных интенсифицировать транспорт водорода через мембраны на основе палладия в условиях низких температур.

В ходе исследования методом электролитического осаждения было синтезировано два типа покрытий на поверхности Pd-Cu пленок по классической и авторским методикам. Классическая методика синтеза палладиевой черни предусматривала получение частиц только сферической формы. Однако, вариация условий эксперимента, таких как ток, время осаждения и состав рабочего раствора, позволила получить покрытия особой геометрии, такие как нанонити. Необходимыми условиями получения частиц такой морфологии являются четкое соотношение компонентов в рабочем растворе с добавлением поверхностно-активного вещества, а также снижение плотности тока осаждения, по сравнению с классическими методиками.

Исследование полученных тремя методами наночастиц показало, что покрытия образцов пленок, модифицированных классической палладиевой чернью, состояли из наночастиц сферической формы диаметром порядка 90-100 нм. Покрытия, нанесенные по второй методике, состояли из наночастиц нитивидной формы сечением порядка 3-10 нм. Микрофотографии поверхности модифицированных пленок представлены на рисунке 1.

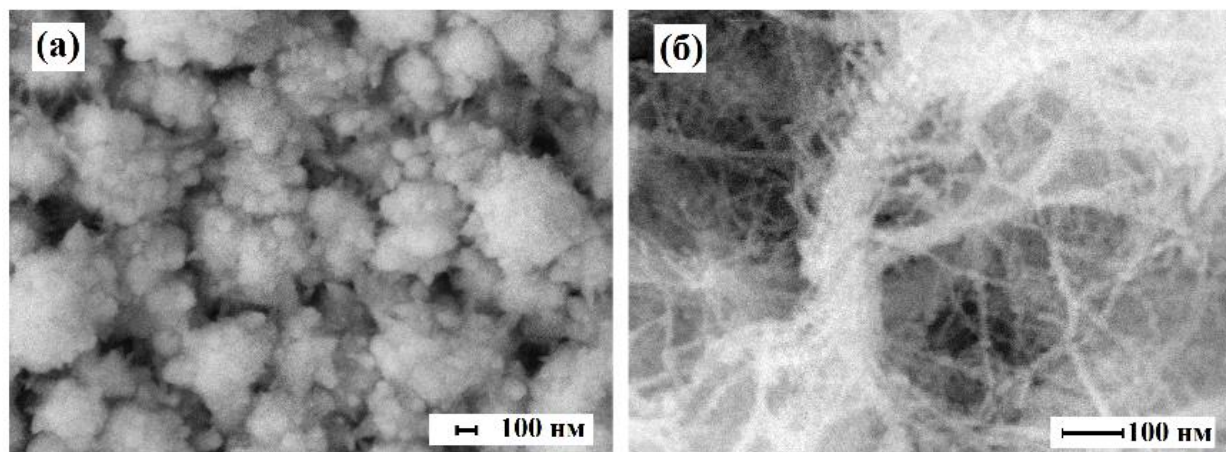


Рисунок 1. Микрофотографии поверхности пленок, модифицированных классической палладиевой чернью (а), нанонитями (б).

Модифицированные двумя типами покрытий пленки были исследованы в процессах низкотемпературного (298-373 К) транспорта водорода в качестве мембран. Как видно из рисунка 2а, значения плотности проникающего потока водорода через мембраны, модифицированные нанонитями, до 1.5 раза выше, чем через мембраны, модифицированные классической чернью, и до 7 раз выше, чем для мембран без покрытия.

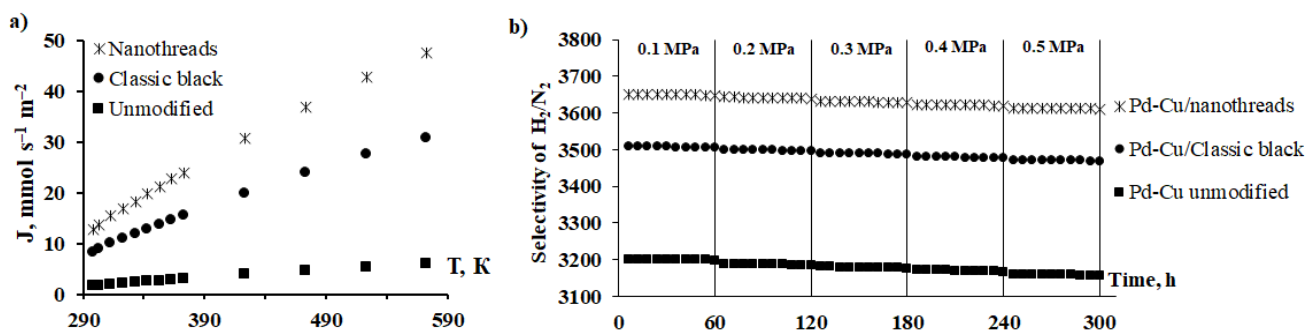


Рисунок 2. а) Температурная зависимость плотности потока водорода на входной стороне и б) селективность H₂/N₂ модифицированных мембран и без покрытия.

Полученный результат, достигнутый мембранами с принципиально новой структурной организацией каталитического покрытия, может объясняться повышением адсорбционной активности поверхности за счет роста количества активных центров. Это в свою очередь сказывается на повышении каталитической активности материала по отношению к реакциям с участием водорода. Предположительно, это же является причиной снижения энергетического барьера диссоциации и/или рекомбинации молекул водорода на поверхности мембраны, что приводит к увеличению скорости проникновения водорода.

Селективность модифицированных мембран определялась по соотношению проникающих потоков H_2 и N_2 . Согласно полученным данным, наивысшее значение селективности H_2/N_2 наблюдалось для мембран с нанозвездами (рисунок 2b). Данные по селективности подтверждают отсутствие ошибки эксперимента и удостоверяют, что аномально высокая проницаемость обосновывается транскристаллическим переносом водорода, а не наличием дефектов в мембране (уплотнений, микроотверстий и др.).

Использование разрабатываемых наноструктурированных мембранных материалов позволит значительно интенсифицировать транспорт водорода и снизить рабочие температуры, что положительно скажется на снижении энергетических затрат в процессе получения высокочистого водорода. Разработанные мембранные материалы смогут стать основой как для устройств низкотемпературной диффузионной очистки водорода, так и для мембранных модулей реакторов парогазового риформинга.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Кубанского научного фонда в рамках научного проекта № 24-19-20070. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-19-20070.

Литература:

1. Филиппов С.П., Ярославцев А.Б. // Успехи химии, 2021, Т. 90, С. 627–643.
2. Jokar S.M., Farokhnia A., Tavakolian M., Pejman M., Parvasi P., Javanmardi J., Zare F., Gonçalves M.C., Basile A. // Int. J. Hydrogen Energy. 2023. V. 48. P. 6451–6476.
3. Petriev I.S., Pushankina P.D., Andreev G.A., Yaroslavtsev A.B. // Int. J. Hydrogen Energy. 2024. V. 70. P. 404–413.

**РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ ПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ
КАТАЛИТИЧЕСКИХ КОНВЕРТЕРОВ В МЕМБРАННЫХ РЕАКТОРАХ ДЛЯ
ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩЕГО ГАЗА И РАЗЛИЧНЫХ
МОНОМЕРОВ**

А.С. Федотов, Д.Ю. Грачёв

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного
Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии
наук (ИНХС РАН), Москва, Россия*

В настоящее время непрерывный рост добычи, переработки и потребления горючих ископаемых ставит новые задачи перед мировой нефтехимической отраслью. В этом ключе всё более востребованными становятся экологически безопасные энергоносители с пониженной парниковой нагрузкой на окружающую среду и важные продукты основного органического синтеза, получаемые из широкой гаммы углеводородного сырья. В связи с этим во многих ведущих научно-исследовательских центрах особое внимание уделяется созданию эффективных способов производства водородсодержащего газа, а именно, синтез-газа и очищенного водорода, пригодного для питания современных топливных элементов, и ценных мономеров, необходимых в крупнотоннажной промышленности каучуков и пластических масс. По этому направлению большой практический интерес представляет создание новых, более эффективных процессов углекислотной и паровой конверсии сырья ископаемого, биологического и синтетического происхождения в водородсодержащий газ различной степени очистки от монооксида углерода, а также процессов дегидрирования алифатических и ароматических углеводородов для получения широкой гаммы востребованных мономеров. Здесь весьма перспективной альтернативой традиционным решениям могут стать процессы, осуществляемые в каналах оригинальных катализаторов, изготовленных из композиционных материалов на основе формованной пористой керамики, так называемых, «каталитических конвертеров».

В основе метода, применяемого для получения конвертеров, лежит явление «твёрдого пламени» – автоволнового процесса, где исходные и конечные вещества находятся в твёрдой фазе. Это открытие, сделанное группой акад. А.Г. Мержанова в 1967 г., привело к созданию нового высокоэффективного способа получения огнеупорных и тугоплавких композиционных материалов – самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Со временем номенклатура таких материалов и изделий из них была значительно расширена. В частности, в Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова

РАН, был предложен способ производства пористых керамических фильтров для очистки воды от механических примесей. Совместное развитие данной концепции в рамках сотрудничества между научными группами ИСМАН и ИНХС РАН в ключе современных взглядов на нефтехимию, гетерогенный катализ и мембранную технологию, способствовало становлению нового направления, фундаментально отражённого в проведённой работе.

Реализация предлагаемой идеи стала возможной с разработкой новейших подходов к формированию структурированных керамических композиционных материалов с применением полимерных связок и их модификации каталитическими покрытиями, которые состоят из плотноупакованных наноразмерных активных частиц и наносятся методом пропитки. Этот приём позволяет на несколько порядков уменьшить количества активных компонентов, используемых для приготовления образцов катализаторов, что весьма существенно в случае работы с редкими и дорогостоящими металлами.

Особенностью конвертеров является то, что они содержат на 1 см^2 поверхности до 10^7 открытых извилистых пор диаметром 1 – 5 мкм. Развитая сеть пор в сочетании с равномерно нанесёнными на их стенки активными компонентами образует собой так называемый «ансамбль микрореакторов». В результате за счёт заметно улучшенного тепло- и массопереноса субстрата через высокопористую каталитически активную поверхность, достигается более глубокая степень переработки сырья, а удельная производительность такого конвертера по целевому продукту в разы превышает показатели для традиционных проточных реакторов с насыпным слоем катализатора. Кроме того, предусмотренная возможность совмещения стадии превращения реагентов со стадией селективного извлечения образующегося водорода на палладий содержащей мембране непосредственно из зоны реакции, повышает эффективность процесса. В промышленных масштабах всё перечисленное может стать мощным инструментом повышения эффективности и экологической безопасности функционирования нефтехимических производств.

С применением данного подхода нами разработаны научные основы оригинальных мембранно-каталитических процессов углекислотного и парового риформинга углеводородов и спиртов в синтез-газ, а также процессов дегидрирования алифатических и алкилароматических углеводородов в ценные мономеры.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (грант № 23-13-00085).

ПРИМЕНЕНИЕ МЕМБРАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ РАЗНЫХ АРХИТЕКТУР НА ОСНОВЕ КАРБИДА МОЛИБДЕНА В РЕАКЦИИ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

М.Д. Баженова, Ю.И.Гаврикова, М.А. Мячина, Н.Н. Гаврилова, В.В. Назаров

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва

Каталитические мембранные реакторы (КМР) привлекают особое внимание, как способ интенсификации и увеличения глубины протекания химического процесса. Большой интерес представляет разработка и выбор характеристик каталитической мембраны, которая может не только стабильно и эффективно работать в качестве катализатора, но и интенсифицировать процессы тепло – и массопереноса.

Среди реакций перспективных для применения в каталитическом МР часто рассматриваются процессы переработки легких углеводородов, в частности, углекислотная конверсия метана (УКМ) [1, 2]. Однако, данная реакция характеризуется возникновением диффузионного торможения, препятствующим полноте использования каталитической поверхности. Использование мембран с тонким каталитическим слоем в качестве катализатора данной реакции может решить эту проблему. В последние годы, исследования в области использования мембранных катализаторов в реакции УКМ, был обнаружен интересный эффект - возникновение свободно-молекулярного режима в порах мембранного катализатора, что привело к значительной интенсификации реакции. Такой эффект наблюдался при использовании каталитического слоя на основе Mo_2C или W_2C , обладающего развитой мезопористой структурой [3].

Поэтому применение мезопористых материалов в качестве носителя или промежуточного слоя может быть достаточно перспективным. В данной работе в качестве носителя использовались цилиндрические керамические микрофльтрационные мембраны из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. На основе этой подложки были получены два типа каталитических мембран, различающихся составом и архитектурой.

Мембрана архитектуры 1 типа представляла собой многослойную систему состава $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. На внешнем слое $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ поочередно располагались слои из твердых растворов $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ и Mo_2C . Все перечисленные слои получали золь-гель методом с использованием соответствующих дисперсий (гидрозоли $\text{Al}(\text{OOH})_3$, $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ и дисперсии молибденовых синей). Нанесение слоев осуществлялось методом горизонтального погружения. Термообработка каждого слоя предполагала нагрев до 900°C и выдержку в

течение часа. Для AlOOH и $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ нагрев производился в атмосфере воздуха, а для получения Mo_2C нанесенные слои молибденовых синей прокаливали в атмосфере N_2 .

Мембрану архитектуры 2-го типа с составом $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ получали следующим образом. Дисперсии молибденовых синей наносили на предварительно высушенный и непрокаленный слой бемита AlOOH . Затем подвергали нагреву в среде N_2 до 900°C и выдержке в течение часа при этой температуре.

Полученные образцы мембранных катализаторов были охарактеризованы с точки зрения морфологии, фазового состава и характеристик пористой структуры. Каталитические исследования проводили с использованием мембранно-каталитического реактора, реакция УКМ осуществлялась в режиме работы реактора – контактор с диффузионным массопереносом.

Было проведено кинетическое моделирование процесса УКМ с использованием данных мембранных катализаторов с учетом возможных параллельных и последовательных побочных реакций, рассчитаны энергии активации для каждого варианта мембранного катализатора.

Было выявлено, что проведение УКМ в режиме диффузного транспорта реагентов (без принудительного массопереноса через мембрану) не уступает по своим показателям (степени превращения CH_4 и CO_2 , соотношение H_2/CO) реализации данного процесса в режиме контактора с принудительным массопереносом. Это неординарное явление может быть результатом проявления активированного массопереноса. Поскольку известно, что при определенных условиях в поровых каналах шириной менее 1 мкм и градиенте температур по его длине возникает тепловое скольжение. Это разреженный поток вблизи стенок поры, благодаря которому молекулы в основном взаимодействуют с поверхностью катализатора и практически не сталкиваются друг с другом.

Было установлено, что наличие в составе мембранного катализатора твердых растворов $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ позволяет в значительной степени повысить его стабильность, по сравнению с образцами, не содержащими данные оксиды.

Таким образом, выявлены некоторые закономерности протекания реакции УКМ на мембранных катализаторах состава $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Для $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ отмечена устойчивость мембранного катализатора данного состава к закоксовыванию, в то время как $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ такой устойчивостью не обладает.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FSSM-2023-0004).

Литература:

1. Onstot W. J., Minet R. G., Tsotsis T. T.// *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001, 40, 1, 242–251
2. Gavrilova N.N., Sapunov V.N., Skudin V.V.// *Chem. Eng. J.* 2019, V.374, P. 983-991
3. Gavrilova, N.N., Gubin, S.A., Myachina, M.A. *et al.*// *Membr. Membr. Technol.* 2023, V.5, 440–453
4. Недоливко В.В., Засыпалов Г.О., Вутолкина А.В., Гуцин П.А., Винокуров В.А., Куликов Л.А., Егазарьянц С.В., Караханов Э.А., Максимов А.Л., Глотов А.П.// *Журнал прикладной химии*, 2020, Т. 93, № 6, стр. 763-787.

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ РАСТВОРИМЫХ ПОЛИЭФИРИМИДОВ ДЛЯ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ МЕМБРАН

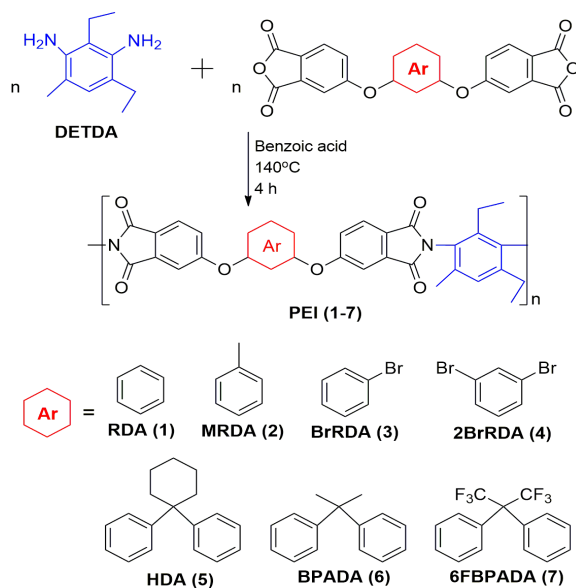
А.А. Кузнецов¹, А.Ю. Цегельская¹, А.Е. Солдатова¹, А.М. Орлова¹, А.Ю. Алентьев²

¹*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
Москва, Россия*

²*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия*

Ароматические полиимиды (ПИ) известны, прежде всего, как термо- и термостойкие стойкие полимеры. Интерес к ПИ как материалам для газоразделительных мембран связан, с их высокой селективностью газоразделения, особенно для водородсодержащих смесей, и с высокой термостойкостью: 200-250°C. ПИ и полиэфиримиды (ПЭИ), растворимые в органических растворителях, обычно получают двухстадийным способом, включающим низкотемпературную поликонденсацию диаминов и диангидридов тетракарбоновых кислот в амидном растворителе с образованием полиамидокислоты (ПАК) с последующей химической имидизацией ПАК в присутствии уксусного ангидрида и третичного амина. Другим вариантом является синтез ПЭИ в одну стадию в растворе м-крезола при 200°C с последующим высаждением в метанол.

В ИСПМ РАН разработан оригинальный вариант синтеза ПИ и ПЭИ высокотемпературной каталитической полициклоконденсацией диаминов и производных ароматических тетракарбоновых кислот в т.н. «активной среде» -расплаве, содержащем ароматические карбоновые кислоты при 140-150°C [1]. Синтез проводится в одну технологическую стадию, в которой поликонденсация и имидизация идут одновременно. Карбоновые кислоты выполняет роль растворителя и катализатора. В результате сложный процесс синтеза высокомолекулярного ПЭИ с равновесной первой стадией сводится к быстрой необратимой реакции. При охлаждении твердый растворитель кристаллизуется и может быть удален промывкой низкокипящим растворителем. В данной работе описанный выше подход применен для синтеза новой серии ПЭИ на основе диэтилметил-1,3-диаминобензола (DETDА) и различных двухшарнирных диангидридов (рис.1).



Все синтезированные ПЭИ получены с высокой характеристической вязкостью (0.7-1.2 дл.г). Они растворимы в амидных растворителях, хлороформе и тетрагидрофуране, имеют хорошие пленкообразующие и термические свойства (Таблица 1). В таблицах 2,3 приведены газотранспортные характеристики пленочных мембран, полученных из синтезированных ПЭИ (образцы PEI 1-7).

Таблица 1. Термические характеристики синтезированных полимеров*.

Образец	T_g , °C	$T_{5\%}$ (возд), °C	$T_{5\%}$ (N ₂), °C	Кокс при 700 °C (N ₂), %
PEI-1	287	413	479	65
PEI-2	285	403	483	60
PEI-3	308	410	444	58
PEI-4	315	396	432	55
PEI-5	285	391	471	51
PEI-6	285	404	485	57
PEI-7	286	404	486	57

* T_g -температура стеклования, $T_{5\%}$ -температура 5% потерь массы.

Таким образом, с использованием нового эффективного метод синтеза в «активной среде» синтезирована новая серия новых растворимых пленкообразующих термо- и термостойких ПЭИ, которые по ряду характеристик сопоставимы с пленочными мембранами из полиимида Matrimid™.

Таблица 2. Газопроницаемость синтезированных ПЭИ (P)

Образец	P, Баррер					
	He	H ₂	O ₂	N ₂	CO ₂	CH ₄
PEI-1	17.1	19.9	2.6	0.51	14.4	0.66
PEI-1	19.5	23.6	3.28	0.67	18.4	0.93
PEI-3	18.6	23.2	3.31	0.67	19.3	0.93
PEI-4	18.9	23.9	3.39	0.68	19.4	0.92
PEI-5	19.2	22.7	2.43	0.43	11.5	0.47
PEI-6	21.6	27.1	3.84	0.78	21.2	1.06
PEI-7	38.7	42.2	7.26	1.65	39.5	1.97
Matrimid *	-	17.5	1.46	0.22	7.29	0.21

*-литературные данные для сравнения

Таблица 3. Идеальная селективность проницаемости ($\alpha_{ij} = P_i/P_j$)

Образец	Селективность, $\alpha = P_i/P_j$						
	O ₂ /N ₂	He/N ₂	H ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂	He/CH ₄	H ₂ /CH ₄
PEI-1	5.1	33	39	22	28	26	30
PEI-2	4.9	30	36	20	27	21	25
PEI-3	4.9	28	35	21	28	20	25
PEI-4	5.0	28	35	21	28	21	26
PEI-5	5.6	45	53	24	27	41	48
PEI-6	4.9	28	35	20	27	20	26
PEI-7	4.4	23	26	20	24	20	21
Matrimid *	6.6	-	79.5	34.7	33.1	-	83.3

*-литературные данные для сравнения

Работа выполнена по госзаданию Минобрнауки РФ, тема FFSM-2024-0005.

Литература:

1. Kuznetsov A.A. // High Perform. Polym. 2000. V. 12, P. 445-460.
2. Orlova A.M., Alentiev A.Yu., Kolesnikov T.I., Tsegelskaya A.Yu., Monakhova K.Z., Chirkov S.V., Nikiforov R.Yu., Abramov I.G., Kuznetsov A.A.// Polymer, 2022, V. 256, P. 125258.

МОДЕЛЬ АБРАХАМА ДЛЯ РАСЧЕТА РАСТВОРИМОСТИ ГАЗОВ И ПАРОВ В ПОЛИМЕРАХ

Д.А. Царев, Н.А. Белов, В.Е. Рыжих, А.Ю. Алентьев

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

Растворимость веществ различной природы представляет большой практический и фундаментальный интерес в различных областях хозяйственной деятельности: определение концентраций органических растворителей в объектах окружающей среды, оценка разделительной способности неподвижных жидких фаз в аналитической хроматографии, измерение концентраций газов, низкомолекулярных веществ (НМВ) и олигомеров в полимерных средах для определения характеристик полимерных сорбентов, упаковочных материалов, покрытий, полимеров мембранного назначения и др. Существующие термодинамические модели, описанные, например, в обзоре Риччи с сотр. [1], могут быть использованы для детального анализа экспериментальных данных по растворимости НМВ в полимерах. Эти модели демонстрируют удовлетворительную описательную способность как для квазиравновесных каучуков, так и для неравновесных стеклообразных полимеров. Однако, они с трудом могут быть использованы в прогностических целях для систем НМВ-полимер, где реализуются межмолекулярные взаимодействия различной природы: дисперсионные, диполь-индуцированный диполь, диполь-дипольные, донорно-акцепторные (кислотно-основные взаимодействия по Льюису).

Теоретические подходы, позволяющие учитывать широкий спектр взаимодействий для описания кинетики органических превращений, термодинамики фазовых равновесий, включая растворение веществ, носят общее наименование «линейные зависимости для свободных энергий» (Linear free energy relationships [LFER]), где результирующее влияние растворенного вещества (скорость реакции, константа равновесия, константа распределения, энтальпия превращения и т.д.) определяется суммой энергий взаимодействий, принимающих участие в процессе.

Целью текущей работы является определение особенностей сорбции перфторированных и углеводородных сорбатов и обобщение сорбционных данных в рамках подхода Абрахама для полимеров различной химической природы в высокоэластическом и стеклообразном состояниях.

Линейная зависимость свободной энергии по модели Абрахама [2] для расчета изменения химического потенциала (десятичного логарифма коэффициента распределения единицах $2.3 \cdot RT$) при сорбции вещества из газовой фазы в раствор:

$$\lg SP = c + eE + sS + aA + bB + lL, \quad (1)$$

где SP – свойство системы, c, e, s, a, b, l – настраиваемые коэффициенты (относящиеся к растворителю), E, S, A, B, L – параметры Абрахама в упрощенной нотации [2] для растворимого вещества (в скобках приведена оригинальная нотация): E (R_2) – избыточная молярная рефракция вещества по отношению к н-алкану того же объема, S (π_2^H) – полярность/поляризуемость, A ($\Sigma\alpha_2^H$) – отражает способность быть донором водородной связи (кислотность), B ($\Sigma\beta_2^H$) – отражает способность быть акцептором водородной связи (основность), L ($\text{Log}L^{16}$) – десятичный логарифм коэффициента распределения газа (пара) в системе гексадекан-газ(пар) при 25°C.

Наборы данных включали системы, содержащие газы и пары в качестве растворенных веществ, низкомолекулярные, олигомерные и полимерные соединения в качестве растворителей, из литературных источников и оригинальные ранее неопубликованные результаты. Показано, что коэффициенты растворимости (SP) газов (на примере He, N₂, O₂, Ar, Kr) в жидких растворителях (на примере н-гептана, перфторгептана, метилциклогексана, перфторметилциклогексана, бензола, гексафторбензола) удовлетворительно предсказываются на основе полученных коэффициентов модели. Определяющий вклад в изменение $\lg SP$ для данной серии газов вносит слагаемое lL , где коэффициент l коррелирует с плотностью энергии когезии растворителя. Для этой же серии жидких растворителей и алифатических сорбатов C₁ – C₃ углеводородной и фторуглеродной природы продемонстрировано, что модель Абрахама предсказывает и качественное, и количественное снижение коэффициентов растворимости алканов в перфторированных растворителях и более существенное уменьшение коэффициентов растворимости фторуглеродов C₁ – C₃ в углеводородных растворителях. Основной вклад в предсказательную способность модели для этих систем вносят коэффициенты e, E, s, S модели Абрахама, равные нулю для насыщенных алканов и имеющие отрицательные значения для фторуглеродов.

Рассмотрение коэффициентов модели Абрахама для 90 жидких растворителей различной химической природы, 77 стационарных хроматографических фаз из серии МакРейнольдса, 14 полимеров сенсорного назначения позволило оценить статистические характеристики изменения каждого из коэффициентов модели Абрахама. Эти сведения предоставили возможность расчета коэффициентов модели Абрахама для 21 высокоэластического и 7 стеклообразных полимеров мембранного назначения. Анализ полученных коэффициентов Абрахама показал, что существенные различия между коэффициентами растворимости газов и паров в полимерах, находящихся в двух релаксационных состояниях, отражаются в коэффициенте c , который изменяется в интервале

от -1.58 до 0.10 для высокоэластических и от 0.23 до 1.27 для стеклообразных полимеров, тогда как интервалы изменения коэффициентов, характеризующих дисперсионные (l), полярные (e , s) и кислотно-основные (b , a) взаимодействия в значительной степени совпадают.

Полученные оценочные коэффициенты c , e , s , a , b , l модели Абрахама для полимеров (портрет полимера) можно использовать для предсказания коэффициентов растворимости газов и паров.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИНХС РАН.

Литература:

1. E. Ricci, M. Minelli, M.G. De Angelis // *Membranes*. 2022. V. 12. P. 857.
2. M.H. Abraham, J.M.L. Gola, J.E. Cometto-Muniz, W.S. Cain. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*. 2000. P. 2067–2070.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ГИДРОФОБНЫХ СВОЙСТВ ТЕКСТУРИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ, ОСАЖДЕННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН

Л.И. Кравец¹, М.А. Ярмоленко², А.В. Рогачев², М.А. Кувайцева¹,

А.Н. Нечаев^{1,3}, П.Ю. Апель¹

¹*Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия*

²*Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины, Гомель, Беларусь*

³*Государственный университет "Дубна," Дубна, Россия*

Несмотря на широкие перспективы использования высоко- и супергидрофобных покрытий благодаря ряду их уникальных свойств, таких как водонепроницаемость, стойкость к коррозии, устойчивость к биообрастанию, большинство работ, опубликованных до последнего времени, в основном посвящено методам их получения [1, 2]. Для практического же применения важна способность данных материалов сохранять гидрофобные свойства при хранении и эксплуатации в различных условиях. Под воздействием реальных условий окружающей среды супергидрофобные покрытия, как показано в ряде исследований [1, 2], имеют тенденцию стареть и постепенно терять свои желаемые свойства. Это потенциально ставит под угрозу их применение. Для композиционных полимерных мембран, разработанных для опреснения воды мембранной дистилляцией, проблема устойчивости гидрофобных свойств покрытий, осажденных на поверхности пористой подложки, остается не исследованной. Сказанное делает актуальным проведение исследований устойчивости гидрофобных свойств этих материалов при длительном контакте не только с водой, но и с водными растворами солей. Данные эксперименты важны, поскольку при контакте данных материалов с водными растворами возможен переход из устойчивого состояния смачивания в метастабильное с заметным снижением краевого угла.

В данной работе проведено исследование стабильности гидрофобных свойств покрытий с морфологически развитой (текстурированной) поверхностью из политетрафторэтилена (ПТФЭ) и сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) при хранении, а также при длительном контакте с водой и водными растворами хлорида натрия с концентрацией от 5 до 15 г/л. Осаждение покрытий производили на поверхности полиэтилентерефталатной трековой мембраны (ПЭТФ ТМ) путем электронно-лучевого диспергирования исходных полимеров в вакууме. Методика осаждения покрытий и схема установки подробно описаны в [3].

Показано, что осаждение на поверхности ПЭТФ ТМ покрытий из активной газовой фазы, получаемой электронно-лучевым диспергированием СВМПЭ и ПТФЭ, приводит к

формированию композиционных мембран, состоящих из двух слоев, одним из которых является исходная ТМ, характеризующаяся средним уровнем гидрофильности. Угол смачивания этого слоя равен 65° . Второй, осажденный слой с текстурированной поверхностью, имеет высокогидрофобные свойства. Угол смачивания этого слоя, в зависимости от его толщины, изменяется для покрытий из СВМПЭ от 110 до 125° , а для покрытий из ПТФЭ от 150 до 155° . Высокие значения углов скатывания для покрытий из ПТФЭ (26 и 28° соответственно) не позволяет отнести их к супергидрофобным, так как данные материалы по определению характеризуются не только высокими значениями углов смачивания ($\geq 150^\circ$), но и малым углом скатывания воды с наклонной поверхности ($< 10^\circ$).

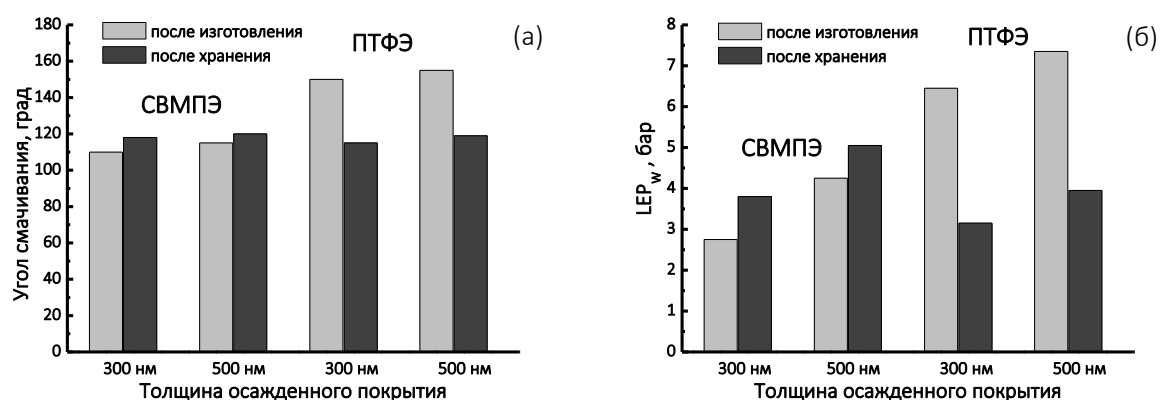


Рисунок 1. Изменение угла смачивания водой (а) и величины LEP_w (б) композиционных мембран в зависимости от толщины покрытий из СВМПЭ и ПТФЭ при хранении.

Показано, что покрытия из ПТФЭ под воздействием реальных условий окружающей среды имеют тенденцию стареть и постепенно терять свои гидрофобные свойства. Угол смачивания водой данных покрытий при хранении образцов мембран в течение 5 лет уменьшается в среднем на 30° , что составляет 23% от первоначальной величины (Рис. 1а). Начальное высокогидрофобное состояние на поверхности данных материалов, таким образом, является нестабильным. Уменьшение угла смачивания покрытий из ПТФЭ с текстурированной поверхностью при хранении образцов композиционных мембран обусловлено переходом из гетерогенного режима смачивания в гомогенный, причиной чего является образование на их поверхности адсорбционного слоя воды.

В противоположность этому, угол смачивания покрытий из СВМПЭ при хранении мембран практически не изменяется (Рис. 1а). Учитывая более высокое значение поверхностной энергии данного полимера по сравнению с ПТФЭ, можно предположить, что

в данном случае реализуется гомогенный режим смачивания. Сохранение угла смачивания покрытий из СВМПЭ при хранении мембран не вызывает значительных изменений величины давления на входе мембраны LEP_w (Рис. 16). Это вполне позволяет использовать композиционные мембраны данного образца в процессах мембранной дистилляции для опреснения воды.

Исследование устойчивости полимерных покрытий при длительном контакте композиционных мембран с водой и водными растворами хлорида натрия с концентрацией от 5 до 15 г/л показало, что если покрытия из СВМПЭ устойчивы как в воде, так и водно-солевых растворах, то покрытия из ПТФЭ более стабильны к действию растворов соли, чем воды. Стабильность покрытий из ПТФЭ в растворах сильного электролита может быть объяснена образованием двойного электрического слоя на их поверхности.

Литература:

1. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение. // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 7. С. 619–638.
2. Mehanna Y.A., Sadler E., Upton R.L. et al. The challenges, achievements and applications of submersible superhydrophobic materials. // Chem. Soc. Rev. 2021. V. 50. P. 6569–6612.
3. Кравец Л.И., Ярмоленко М.А., Рогачев А.В. и др. Формирование на поверхности трековых мембран гидрофобных и супергидрофобных покрытий с целью создания композиционных мембран для опреснения воды. // Коллоидный журнал. 2022. Т. 84. № 4. С. 433–452.

АДДИТИВНЫЕ ПОЛИМЕРЫ НОРБОРНЕНА СО СЛОЖНОЭФИРНЫМИ И ИМИДНЫМИ ГРУППАМИ: СИНТЕЗ И ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

Бермешева Е.В.¹, Хрычикова А.П.¹, Возняк А.И.¹, Борисов И.Л.¹, Волков А.В.¹,

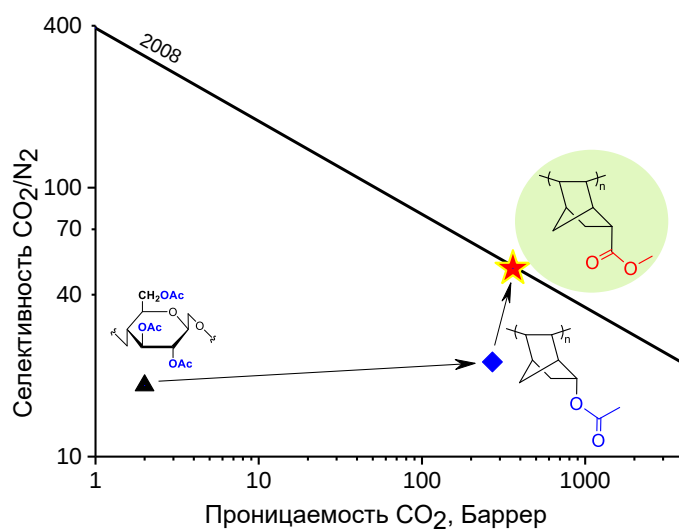
Бермешев М.В.¹

¹ *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия*

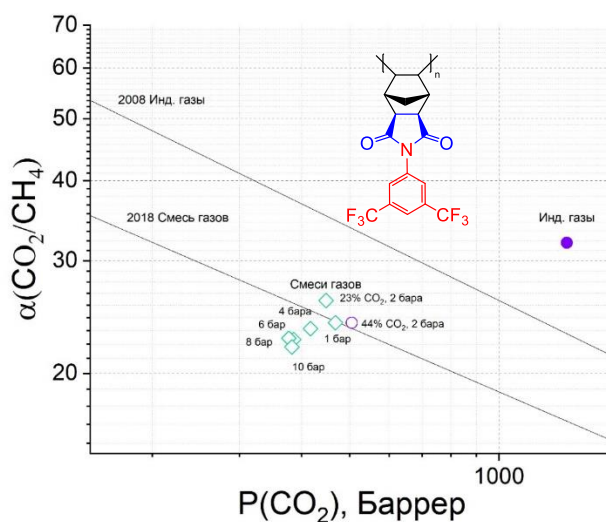
E-mail: Janebp@ips.ac.ru

Стремительное развитие технологических инноваций и ужесточение экологических нормативов в сфере промышленного производства актуализируют потребность в разработке новых мембранных полимерных материалов, предназначенных для разделения газовых смесей, извлечения органических соединений из сточных вод, а также для разделения энантиомеров в рацемических смесях.

В докладе будет представлен анализ опубликованных на настоящий момент нашей и другими научными группами результатов по синтезу и исследованию газотранспортных свойств аддитивных полинорборненов, содержащих имидные и/или сложноэфирные фрагменты. Полимеры данного типа обладают жесткими основными цепями и содержат полярные группы в боковых цепях, что обуславливает их высокие температуры стеклования и в ряде случаев требуемое сродство к молекулам диоксида углерода. Изучение свойств этой группы полимеров привело к установлению новых, ценных взаимосвязей между их структурой и свойствами. В частности, показано, что аддитивный полинорборнен, содержащий фторарильные заместители в имидных фрагментах, обладает высокой проницаемостью по углекислому газу, демонстрирует привлекательную селективность разделения газовых смесей CO_2/N_2 и CO_2/CH_4 (рис. 1) [1]. Результаты разделения пары CO_2/CH_4 для данного полимера находятся выше верхней границы диаграммы Робсона как для разделения индивидуальных газов 2008 года, так и для разделения газовых смесей 2018 года [1]. Еще одним интересным примером в рассматриваемой группе полимеров являются полимеры на основе норборненов, содержащих сложноэфирные группы, такие как COOCH_3 и OS(O)CH_3 . Они синтезируются из доступных исходных материалов с высокими выходами, а их характеристики превосходят многие современные коммерческие мембраны по эффективности разделения газовых смесей CO_2/N_2 и CO_2/CH_4 (рис. 1) [2].



(а)



(б)

Рисунок 1. Диаграммы Роббсона для пар газов (а) CO_2/N_2 и (б) CO_2/CH_4 .

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №21-73-20246-П.

Литература:

1. Nazarov I. V., Khrychikova A. P., Medentseva E. I., Bermesheva E. V., Borisov I. L., Yushkin A. A., Volkov A. V., Wozniak A. I., Petukhov D. I., Topchiy M. A., Asachenko A. F., Ren X. K., Bermeshev M.V.// Journal of Membrane Science, 2023, V. 677, P. 121624.

2. Medentseva E. I., Khrychikova A. P., Bermesheva E. V., Borisov I. L., Petukhov D. I., Karpov G. O., Morontsev A. A., Nesterova O. V., Bermeshev M. V.// Journal of Membrane Science, 2024, V. 705, P. 122916.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ПОДТВЕРЖДЕНИЕ БЕСПРЕПЯТСТВЕННОГО ТРАНСПОРТА МОЛЕКУЛ ВОДЫ ВНУТРИ НАНОКАНАЛОВ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА

К.Е. Гурьянов¹, Д.И. Петухов², А.П. Чумаков³, А.А. Елисеев¹

¹ *Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

² *NYUAD Water Research Centre, Abu Dhabi*

³ *ESRF – The European Synchrotron, France*

В работе приведены результаты практического исследования процесса транспорта молекул воды через мембраны на основе оксида графена. С использованием метода широкоугольной рентгеновской дифракции при скользящем падении пучка был изучен механизм массопереноса воды через селективные слои оксида графена различной толщины (~ 100 нм и 6 мкм). Продemonстрирована экспоненциальная зависимость паропроницаемости мембран (от ~ 0,15 до 250 м³/(м²·бар⁻¹·ч⁻¹)) от величины межплоскостного расстояния, которое напрямую зависит от активности паров воды как на стороне потока, так и на стороне пермеата. Сканирование рентгеновским пучком мембран по глубине демонстрирует весьма узкое распределение межплоскостных расстояний в мембране. При этом межплоскостное расстояние в мембране не совпадает с таковым для равновесных условий ни при изменении относительной влажности потока со стороны потока, ни со стороны пермеата. Показано, что рассчитанный на основе дифракционных данных градиент активности паров воды внутри мембраны оказался существенно меньше реального (мне превышал ~ 10% от реально приложенного градиента). Предельная проницаемость оксида графена, оцененная с помощью рассчитанного градиента активности, составила ~ 3000 м³/(м²·бар⁻¹·ч⁻¹). Ограничение транспорта паров воды может быть объяснено скоростью теплопереноса между поверхностями мембраны. Измеренный перепад температуры со стороны пермеата составил ~ 6°C при максимальном приложенном градиенте активности паров воды. Достигнутые в результате работы селективности в паре H₂O/N₂ > 10⁵ позволяют рассматривать мембраны на основе оксида графена в качестве эффективных мембран для процессов газоосушения и первапорации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 23-13-00195.

ОСОБЕННОСТИ СЕЛЕКТИВНОГО ТРАНСПОРТА УГЛЕВОДОРОДОВ В ГРЕБНЕОБРАЗНОМ ПОЛИСИЛОКСАНЕ: ЭФФЕКТ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ

Соколов С.Е., Грудковская В.К., Грушевенко Е.А., Борисов И.Л., Шалыгин М.Г.,
Волков А.В., Волков В.В.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва

В работе впервые синтезирован сетчатый сополимер политетрадецилметилсилоксана и полидиметилсилоксана (ПТДМС-ПДМС) согласно методике, описанной в работе [1]. С помощью гравиметрического анализатора сорбции XEMIS-02 (Hiden Isochema, Великобритания) впервые проведено исследование растворимости и диффузии углеводородов в сополимере. Методом касания получена композиционная мембрана с селективным слоем из ПТДМС-ПДМС на пористой подложке из полиакрилонитрила (ПТДМС-ПДМС/ПАН), исследован транспорт углеводородных (C1-C4) смесей через мембрану.

Согласно данным ДСК и РФА, боковые *n*-алкильные заместители сополимера ПТДМС-ПДМС способны кристаллизоваться в гексагональную структуру. По данным ДСК, фазовый переход наблюдается в области 5 – 15°C с пиковой температурой $T_m = 13.1^\circ\text{C}$; степень кристалличности ПТДМС-ПДМС — $X_C = 0.14$.

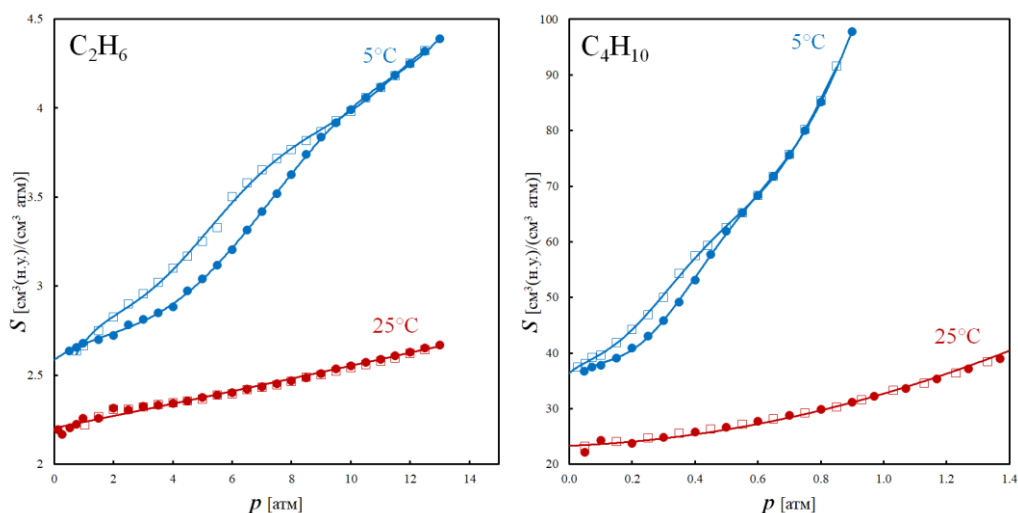


Рисунок 1. Зависимость растворимости C_2H_6 и C_4H_{10} в ПТДМС-ПДМС от давления по данным сорбции (●) и десорбции (□).

Поведение растворимости углеводородов в ПТДМС-ПДМС отличается для частично кристаллического и аморфного состояния. Как видно из рис. 1, для аморфного состояния ПТДМС-ПДМС (25°C) зависимость коэффициента растворимости от давления $S(p)$ близка к

линейной для C_2H_6 и нелинейна для C_4H_{10} . Экстраполированные к $p \rightarrow 0$ коэффициенты растворимости C_2H_6 и C_4H_{10} составили 2.2 и 22.7 $см^3(н.у.)/(см^3 \text{ атм})$, соответственно.

С другой стороны, для частично кристаллического состояния ПТДМС-ПДМС ($5^\circ C$) наблюдается несовпадение между сорбционной и десорбционной ветвями в интервале давлений 2 ÷ 10 атм для C_2H_6 и 0.1 ÷ 0.5 атм C_4H_{10} . Такое поведение коэффициента растворимости C_2H_6 и C_4H_{10} ранее наблюдалось для ПТДМС, сшитого 1,7-октадиеном [2]. Оно было объяснено плавлением кристаллической фазы полимера, индуцированным сорбированными углеводородами.

Плавление кристаллической фазы ПТДМС-ПДМС в среде углеводородов также подтверждается данными по диффузии C_2H_6 и C_4H_{10} в сополимере, определенной из кинетики сорбции и десорбции (рис. 2).

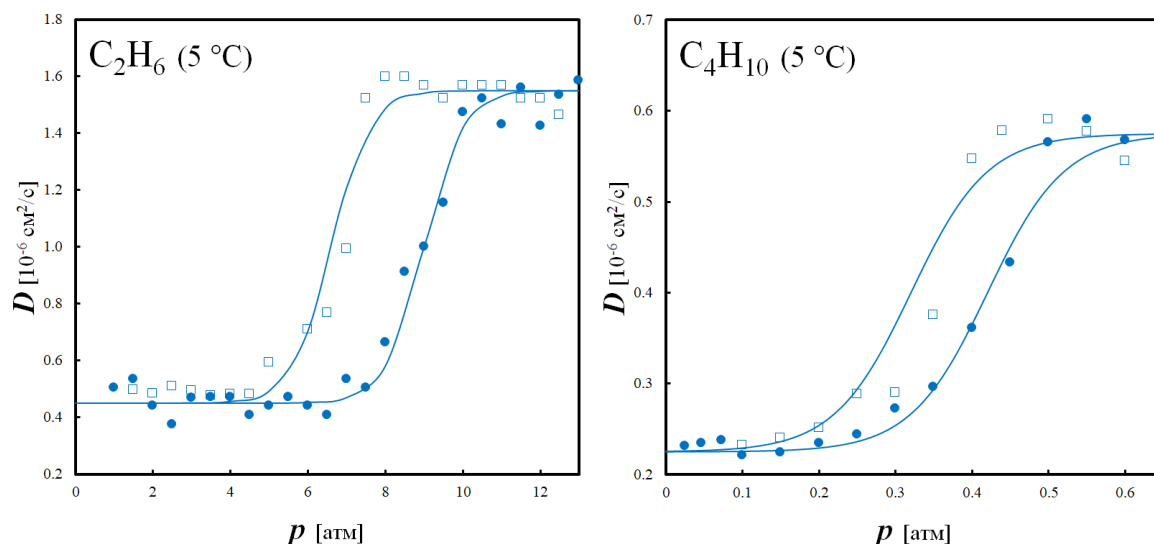


Рисунок 2. Зависимость коэффициентов диффузии C_2H_6 и C_4H_{10} в ПТДМС-ПДМС от давления по данным сорбции (●) и десорбции (□).

Как видно из рис. 2, в области давлений 5 ÷ 10 атм для C_2H_6 и 0.1 ÷ 0.5 атм для C_4H_{10} наблюдается резкое изменение коэффициентов диффузии примерно в 3 раза (с 0.45 до $1.55 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ для C_2H_6 и с 0.23 до $0.57 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ для C_4H_{10}). В случае сорбционной кривой это может быть объяснено плавлением кристаллической фазы, а в случае десорбционной кривой – кристаллизацией образца по мере снижения давления углеводорода.

Согласно модели растворения-диффузии, следует ожидать различных транспортных свойств композиционной мембраны ПТДМС-ПДМС/ПАН по углеводородам при рабочих температурах $T > T_m$ и $T < T_m$. Для $T = 5^\circ C$ обнаружено, что повышение парциального давления *n*-бутана над мембраной выше значения 0.1 атм приводит к резкому, нелинейному росту проницаемости CH_4 и C_4H_{10} в бинарной смеси примерно в 4 раза (с 29 до 117 GPU для CH_4 и

с 570 до 2200 GPU для C_4H_{10}). Такого выраженного роста проницаемости не наблюдается при температурах $T > T_m$. В этой области температур увеличение парциального давления n -бутана над мембраной приводит к линейному росту проницаемости углеводородов, что наблюдалось ранее для мембраны на основе ПДМС [3].

Важно подчеркнуть, что селективность C_4H_{10}/CH_4 композиционной мембраны ПТДМС-ПДМС/ПАН при $5^\circ C$ не меняется во всей исследованной области давления n -бутана и составляет 19.8 ± 1.0 . Таким образом, при температурах $T < T_m$ фазовый переход ПТДМС-ПДМС в среде углеводородов позитивно влияет на транспортные характеристики композиционной мембраны, многократно увеличивая её проницаемость и не изменяя селективность разделения.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

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

Литература:

1. Grushevenko E., Rokhmanka T., Sokolov S., Basko A., Borisov I., Pochivalov K., Volkov A. // Polymers. 2023. V. 15. P.4436
2. Sokolov S.E., Grushevenko E.A., Borisov I.L., Volkov V.V. // Polymer. 2024. V. 308. P. 127409.
Raharjo R.D., Freeman B.D., Paul D.R., Sarti G.C., Sanders E.S. // J. Membrane Science. 2007. V. 306(1-2). P. 75-92.

ВИЗУАЛИЗАЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ CO₂ С ПОЛИМЕРНЫМИ ИОННЫМИ ЖИДКОСТЯМИ МЕТОДОМ IN SITU ATR-ИК СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ НАПРАВЛЕННОЙ РАЗРАБОТКИ СЕЛЕКТИВНЫХ МЕМБРАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

К.В. Отвагина, Д.С. Смирнова, А.И. Головкина, З.А. Маркин, Д.М. Зарубин, А.А. Головачева, В.Н. Агеенко, О.В. Казарина, А.Н. Петухов, А.В. Воротынецв
ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Москва

Одним из путей интенсификации массообмена через непористую полимерную мембрану в случае выделения углекислого газа (CO₂), является введение в полимерную цепь функциональных групп, способных к специфическим взаимодействиям с этим газом. Низкомолекулярные органические ионные соединения, также известные как ионные жидкости (ИЖ), обладающие способностью селективно взаимодействовать и обратимо связывать кислые газы, послужили отправной точкой для создания полимерных материалов, содержащих ионные фрагменты для мембранного выделения CO₂. Комбинация различных противоионов, положение ионного фрагмента, а также наличие других заместителей открывает широкое поле для изучения и управления газоразделительными свойствами полимеризованных ионных жидкостей (ПИЖ). Однако, простой перебор возможных комбинаций, является малоэффективным подходом к направленной разработке мембранных материалов. Несмотря на большой объем работ, посвященных созданию различных функциональных материалов на основе ПИЖ для выделения и утилизации CO₂, в литературе отсутствуют исследования о механизме взаимодействия этих полиэлектролитов с CO₂, равно как и системные исследования о корреляции между составом ПИЖ (природой элементарного звена) и их способностью селективно взаимодействовать с CO₂. В то же время, именно понимание механизма этого взаимодействия является ключевым фактором, необходимым для разработки ПИЖ эффективных в прикладной задаче, связанной с отделением и утилизацией CO₂.

В связи с этим, целью настоящего исследования явилось изучение характера взаимодействия CO₂ с полиэлектролитами на основе полимерных ионных жидкостей, содержащих пиридиниевый или метилимидазолиевый поликатион, методом ATR-ИК-спектроскопии в режиме *in situ*.

Ряд из 8 ПИЖ, содержащих пиридиниевый или метилимидазолиевый поликатион и четыре различных противоиона, был синтезирован путем полимераналогичных превращений

полимерного прекурсора – поливинилбензил хлорида с последующей реакцией ионного обмена. Общая схема синтеза ПИЖ представлена на рис. 1.

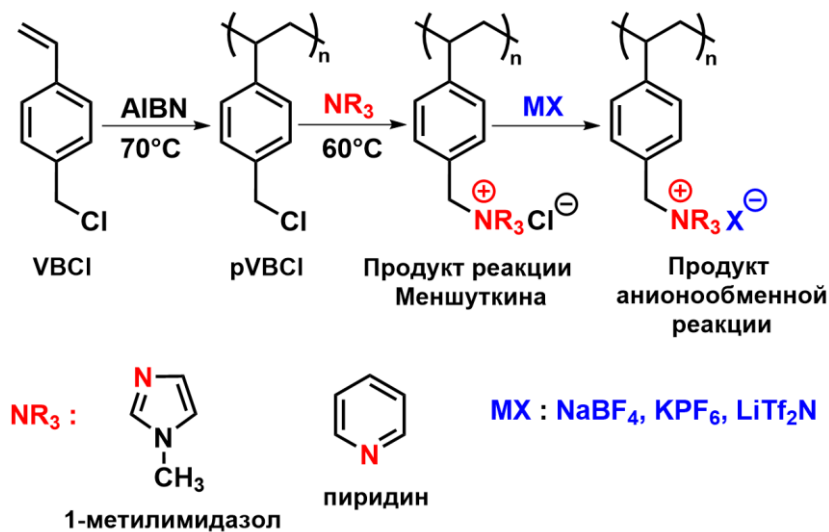


Рисунок 1. Схема синтеза ряда ПИЖ

Образование продуктов было доказано методами ЯМР и ИК-спектроскопии. Степень функционализации и степень замещения полученных продуктов были определены кондуктометрически. Молекулярная масса и молекулярно-массовое распределение были определены методом гель-проникающей хроматографии.

Взаимодействие CO_2 с синтезированными ПИЖ изучалось методом АТР-ИК-спектроскопии с помощью спектрофотометра IRTracer-100 (Shimadzu, Япония), оснащенного модифицированной приставкой HATR с ZnSe кристаллом (PIKE, США). Регистрацию спектров проводили в режиме пропускания при температуре окружающей среды. Спектры получены путем усреднения 40 сканирований с разрешением 2 см^{-1} в диапазоне $4000\text{--}700 \text{ см}^{-1}$. Зарегистрированные спектры взаимодействия CO_2 с ПИЖ с поликатином, содержащим метилимидазолиевый поликатион и 4 различных противоионы представлены на рис. 2. После воздействия атмосферы CO_2 в спектрах пропускания ПИЖ наблюдается выраженный сигнал асимметричных валентных колебаний связи CO_2 (ν_3) в области $2333\text{--}2341 \text{ см}^{-1}$.

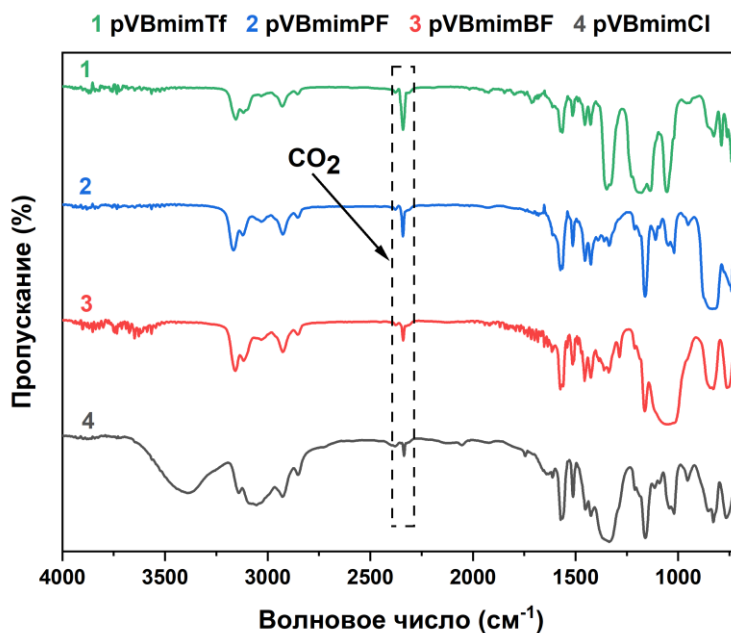


Рисунок 2. ИК-спектры взаимодействия ПИЖ с CO₂

Стоит отметить, что в спектрах ПИЖ волновое число ν_3 CO₂ (2339 см⁻¹) смещается примерно на 10 см⁻¹ по сравнению со свободным углекислым газом в газовой фазе (2349 см⁻¹). Небольшое значение сдвига свидетельствует в пользу физической адсорбции, не химической. Обнаружено, что положение связи изменяется в зависимости от природы аниона в полиэлектролите. Наиболее значительное смещение полосы ν_3 CO₂ (14 см⁻¹) наблюдается в случае ПИЖ с Cl⁻-анионом. Вероятно, это происходит из-за более выраженного поляризующего эффекта небольшого Cl⁻-аниона по сравнению с другими исследованными анионами с большим радиусом.

Изучение взаимодействия ПИЖ с CO₂ в режиме *in situ* открывает новые возможности в исследовании сорбции полимерными матрицами такого типа. Полученные данные станут ключом к пониманию основ межмолекулярного взаимодействия CO₂ с ПИЖ, что позволит осуществлять обоснованный выбор состава и строения ПИЖ для получения эффективных функциональных материалов для выделения и восстановления CO₂.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (РНФ), проект № 25-79-00164.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА МЕТОДОМ МЕМБРАННОГО ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ

С.С. Крючков^{1,2}, К.А. Смородин¹, А.А. Атласкин¹, А.Н. Степакова^{1,3}, А.А. Сысоев¹,

И.В. Воротынцев^{1,3}

¹ *ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Россия, Москва, Россия*

² *ФГАОУ ВО Первый МГМУ им. И.М. Сеченова Минздрава России (Сеченовский
Университет), Россия, Москва, Россия*

³ *АО «ВНИИСВ», Россия, Тверь, Россия*

Моделирование технологических процессов является ключевым инструментом для оптимизации производственных систем, снижения затрат и минимизации рисков при внедрении новых технологий. Оно позволяет прогнозировать поведение сложных систем в различных условиях, тестировать гипотезы без дорогостоящих экспериментов и адаптировать параметры под требования конкретных задач. В контексте энергоемких и ресурсозависимых производств, таких как выделение водорода или переработка химических смесей, моделирование обеспечивает точное определение оптимальных режимов работы (давление, температура, состав материалов), что напрямую влияет на энергоэффективность и экологичность процессов. В условиях растущих требований к устойчивому развитию и цифровизации производства, моделирование становится основой для инноваций, сокращающих углеродный след и повышающих конкурентоспособность предприятий.

В настоящей работе представлены результаты математического моделирования технологического процесса выделения водорода из продуктов паровой конверсии метанола методом мембранного газоразделения. Метанол является одним из наиболее крупнотоннажных продуктов химической промышленности. Актуальность исследования обусловлена растущим интересом к метанолу как к переносчику водорода, удобному для хранения и транспортировки.

Согласно уравнению реакции разложения метанола, продуктовая смесь содержит водород и диоксид углерода с концентрациями 75 мол.% и 25 мол.%, соответственно. Основой моделирования мембранных процессов являются значения проницаемости мембраны. Моделирование проводилось мембраны из полиэфиримида, проницаемость которой для газовой смеси водорода и диоксида углерода составляет 212,3 и 41,9 л м⁻² час⁻¹ атм⁻¹, соответственно.

Для моделирования процесса была построена технологическая схема мембранной установки для выделения водорода, которая представляет собой набор из двух последовательно соединенных мембранных модулей с линией рециркуляции, в среде Aspen Plus. Питающий поток газовой смеси установлен на значении $3000 \text{ см}^3 \text{ мин}^{-1}$. Для каждого из двух мембранных модулей в установке был осуществлен подбор наиболее эффективных площадей мембран. Результатом являются зависимости концентрации водорода в продуктовом потоке и степени извлечения водорода от величины эффективной площади мембраны во всем диапазоне доли отбора (Рисунок 1). Каждая кривая, изображенная на рисунке, соответствует разным эффективным площадям мембраны на первом мембранном модуле. Для каждого фиксированного значения площади мембраны на первом модуле построена зависимость от эффективной площади мембраны на втором модуле. Значения площадей первого модуля представлены в легенде рисунка 1.

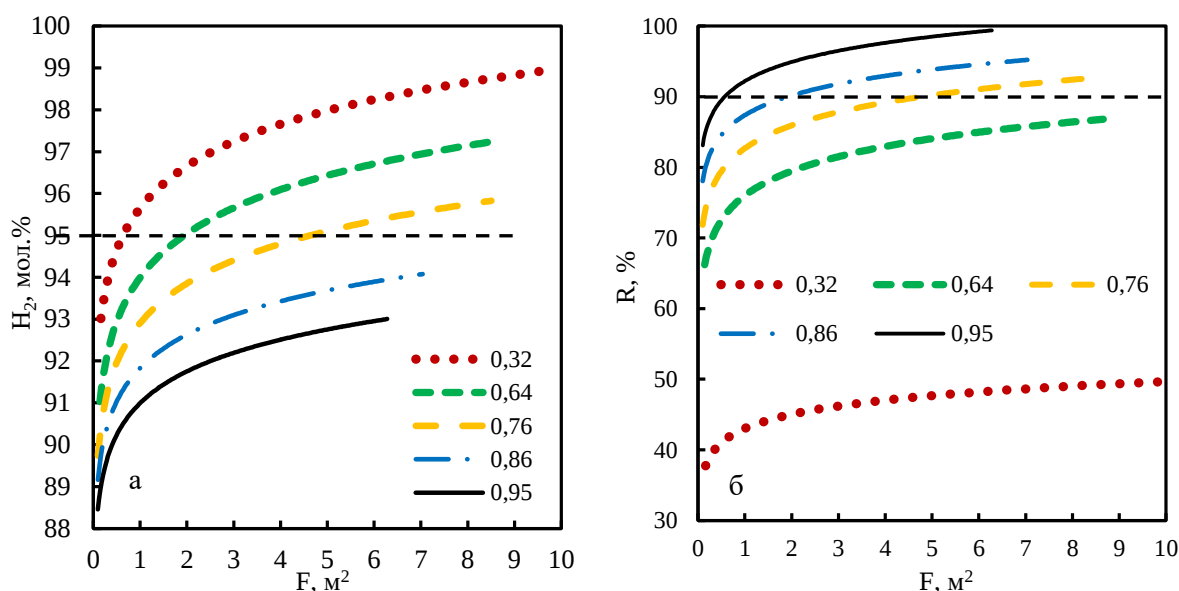


Рисунок 1. Зависимости концентрации водорода в продуктовом потоке (а) и степени извлечения водорода (б) от эффективной площади мембраны из полиэфиримида.

Наибольшая концентрация водорода достигается при наименьшей площади мембраны ($0,32 \text{ м}^2$) в первом модуле, но при этом имеет наименьшую степень извлечения – менее 50 %, что означает потери более половины продукта.

Модуль с эффективной площадью мембраны $0,64 \text{ м}^2$ достигает отметки в 95 мол.% водорода при эффективной площади мембраны второго модуля $1,9 \text{ м}^2$, но степень извлечения при этом составляет менее 80 %. Расчеты процесса для модулей с эффективными площадями мембран $0,86$ и $0,95 \text{ м}^2$ показывают наибольшие степени извлечения (более 95 %), но

концентрация водорода в продуктовом потоке не достигает значений выше 94,3 мол.% при наибольшем значении доли отбора на втором мембранном модуле.

Оптимальную конфигурацию представляет кривая, описывающая зависимости для эффективной площади мембраны 0.76 м^2 в первом модуле. В этом случае, при использовании в первом модуле 0.76 м^2 (доля отбора – 0.2), а во втором – 5 м^2 (доля отбора – 0.9) эффективной площади удастся достичь 95 мол.% концентрации водорода при 90 % его извлечении.

В зависимости от поставленной цели – необходимость получить более чистый продукт или добиться наименьших его потерь, может быть оценена применимость каждой из конфигураций при проведении технико-экономического анализа.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 25-29-00940, <https://rscf.ru/project/25-29-00940/>

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ



МАКЕТИРОВАНИЕ АППАРАТА РЕЦИКЛА ВЫСАЛИВАТЕЛЯ

В.Л. Виданов^{1,2}, З.М. Алекберов¹, Е.В. Иващенко¹, А.А. Жеребцов²

¹ *АО «Прорыв», Москва, Россия*

² *АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А. А. Бочвара», Москва, Россия*

В Российской Федерации принята концепция замкнутого ядерного цикла с возвратом делящихся материалов (U, Pu, Np), а также дожиганием Am. Основным технологическим процессом переработки ядерного топлива является ПУРЕКС–процесс. На последующих стадиях происходит переработка высокоактивных азотнокислых рафинатов с выделением редкоземельных (РЗЭ) и трансплутониевых элементов (ТПЭ) [1].

На сегодняшний день система на основе экстрагента TODGA (N,N,N',N'–тетра–н–октилдигликольамид) в полярном фторированном разбавителе метанитробензотрифториде является более проработанной, и рассматривается в качестве основной для создания технологии фракционирования [2, 3].

Схема фракционирования с использованием TODGA включает две стадии на которых используются растворы с высоким солевым фоном (2–2,5 моль/л по NO₃[–]) это стадия реэкстракции азотной кислоты и стадия разделения ТПЭ и РЗЭ. После проведения процесса отработанные растворы с высоким солесодержанием направляются на узел обращения с радиоактивными отходами средней активности (САО), снижая кратность упаривания и вызывая закономерное увеличение отходов.

Для решения данной задачи в АО «ВНИИНМ» был разработан процесс возврата высокосолевых растворов высаливателей в цикл по средствам корректировки их состава диализом.

В процессе работы проведена разработка 3D макета аппарата рецикла высаливателя с последующей 3D печатью корпусных деталей. Анод изготавливали из титана марки ВТ-1 с многослойным нанесением покрытия SnO₂ по методике [4]. Материал катода – титан марки ВТ-1. Электродные пространства (катодная и анодная камеры) разделялись катионо- и анионообменными мембранами марки МА-41 и МК-40. Отработку процесса удаления азотной кислоты проводили в амперостатическом режиме, при этом напряжение изменялось в пределах 2,6 ÷ 3,4 вольт.

В результате проведения работы показано, что, при удалении 98,6 % азотной кислоты из высокосолевого раствора высаливателя не наблюдается перехода фтор-иона в фильтрат. При работе аппарата на растворе высаливателя с меткой ^{241}Am не обнаружен переход радиоактивности в фильтрат. Полученный поток азотной кислоты (фильтрат) имеет категорию не выше НАО (низкоактивные отходы), что существенно уменьшает общее количество радиоактивных отходов.

Литература:

1. *Степанов С. И.*// Радиохимическая переработка отработавшего ядерного топлива. учебное пособие. - М. : РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013.
2. *Аляпышев М.Ю., Бабаин В.А., Кенф Е.В. и др.*// Патент РФ №2603405 дата публикации заявки 27.11.2016г. Бюл. №33.
3. *Tkachenko L., Kenf E., Babain V. et al.*// International Conference on Fast Reactors and Related Fuel Cycles, 26–29 June 2017, Yekaterinburg, Russian Federation, paper CN245-228.
4. *Воскресенский П.И.*// Техника лабораторных работ, Москва, Химия, 1964 г.

PHOTOGRAFT POLYMERIZATION OF N-VINYLFORMAMIDE ON TRACK-ETCHED PET MEMBRANES FOR DETECTION OF RARE EARTH METAL IONS

N.N. Zhumanazar, I.V. Korolkov, M.V. Zdorovets

Astana branch of the Institute of Nuclear Physics, Astana, Kazakhstan

In recent decades, there has been a rapid increase in the use of rare earth metals in various industries, from electronic and renewable energy to metallurgy, medicine and the military industry. The widespread use of REE is due to their unique magnetic, luminescent and catalytic properties. However, along with technological progress, concerns about their impact on the environment and human health are growing [1].

Due to irrational consumption and insufficient disposal, REE ions are increasingly found in soil, water and living organisms. Although many of these elements were previously considered slightly toxic, recent studies show their ability to cause oxidative stress, disrupt the functioning of the kidneys, liver and central nervous system, and accumulate in biological tissues [2-3].

In this regard, monitoring the content of REE in the environment is becoming increasingly important. High-precision analytical methods such as inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), X-ray fluorescence spectroscopy, atomic emission spectroscopy and laser ablation are used to determine REE. Despite their high sensitivity, these methods require complex equipment, high costs and significant time for sample preparation. Therefore, alternative approaches are becoming increasingly relevant, in particular electrochemical methods of analysis that combine sensitivity, portability, ease of use and the possibility of automation [4].

Modern research is focused on the development of new electrode materials sensitive to REE ions. Composites based on carbon nanostructures, graphene materials, metal oxides, polymers and nanoparticles are actively studied as working electrodes [5]. One of the promising areas is the use of track-etched membranes with a high surface area, narrow pore distribution and the possibility of modification with active functional groups [6]. Such membranes are successfully used in sensor systems for determining neodymium, cerium, europium and other REE ions [7].

Track-etched membranes, due to their small thickness, lightness, flexibility and the ability to precisely control the size and geometry of pores are attractive materials for creating sensitive elements of voltammetric sensors. The additional possibility of their chemical modification with polymers and nanomaterials expands the range of applications in electrochemical analysis [8].

The N-PVFA is a polymer that has shown potential in various applications, including the adsorption of rare earth metal ions. Its ability to adsorb metal ions can be attributed to the functional groups on the polymer, such as nitration sites and hydroxyl groups, which interact with metal ions, facilitating their binding and removal.

Thus, photograft polymerization with N-Vinylformamide on PET TM can improve the properties of electrochemical sensors obtained on the basis of modified membranes. The obtained sensors can be used for electrochemical detection of rare earth metal ions using square-wave anodic stripping voltammetry in micro concentrations. It is possible to improve the optimal conditions leading to the formation of a binding for complexation of heavy metal ions and preservation of the pore structure of membranes. Modified membranes allow to reduce the detection limit several times compared to unmodified membranes.

References:

1. Brochin R., Leone S., Phillips D. // Georg. Undergrad. J. Heal. Sci. 2008. V. 5. P. 1.
2. Wenyu W., Yanfang Y., Donglei W., Lihua H. // Toxics. 2024. V. 12(5). P. 317.
3. Gwenzi, W.; Mangori, L.; Danha, C.; Chaukura, N.; Dunjana, N.; Sanganyado, E. // *Sci. Total Environ.* **2018**, V. 636. P. 299.
4. Pierce D.T., Zhao J.X. // Weinheim: Wiley-VCH, 2008. P. 398.
5. Chen J., Bai H., Li Z., Xia J., Cao Q. // *J. Electroanal. Chem.* 2018. V. 808 P. 41.
6. Zhao Q., Chai Y., Yuan R., Luo J. // *Sensors Actuators B.* 2013. V. 178. P. 379.
7. Zamani H. A., Imani A., Arvinfar A., Rahimi F., Ganjali M. R., Faridbod F., Meghdadi S. // *Materials Science and Engineering: C.* 2011. V. 31. P. 588.
8. Chen J., Bai H., Xia J., Li Z., Liu P., & Cao Q. // *Journal of Electroanalytical Chemistry.* 2018. V. 824. P. 32.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ НАНОПОРИСТОЙ ТРЕКОВОЙ МЕМБРАНЫ ДИАЛЛИЛДИМЕТИЛАММОНИЯ ХЛОРИДОМ

Д.Ю. Бутыльский¹, П.Ю. Апель², К.Г. Саббатовский³, В.А. Троицкий¹, М.А. Пономарь¹,

В.В. Никоненко¹

¹*ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия*

²*Лаборатория ядерных реакций им. Г.Н. Флерова Объединенного института ядерных исследований (ЛЯР ОИЯИ), Дубна, Московская область, Россия*

³*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия*

Электробаромембранный метод, также известный как метод противоточной электромиграции, может быть эффективно использован для разделения ионов с зарядами, одинаковыми по величине и знаку, такими как Li^+/K^+ , Li^+/Na^+ , $\text{Cl}^-/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ и др. Интерес к данному методу в последние годы вырос, что объясняется появлением современных нанопористых мембран, в том числе трековых мембран (ТМ) [1]. Ранее нами уже была доказана эффективность использования трековых мембран в электробаромембранном методе разделения [1–3] ионов K^+/Li^+ и $\text{Cl}^-/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ с использованием ТМ #811. Моделирование переноса ионов в электромембранной системе с трековыми мембранами с использованием одномерной математической модели [4] позволило выявить неожиданные особенности механизма переноса ионов через трековые мембраны. Вклад электроосмотического переноса в результирующий транспорт ионов оказался существенно выше, чем считалось ранее [4]. Известно, что этим свойством можно управлять при варьировании заряда стенок пор, их структуры и размера [5].

Трековые мембраны содержат концевые –ОН группы (диссоциирует только при очень высоких рН) и –СООН группы (диссоциируют при $\text{pH} > 4$) [6]. В результате рыхлый слой, окружающий пору в мембране, обладает катионообменными свойствами и влияет на эффективность разделения в результате проявления исключения Доннана. Следовательно, модифицирование трековых мембран с целью изменения заряда поверхности пор может увеличить эффективность их применения в электробаромембранном методе.

В данной работе проведена модификация трековой мембраны ТМ#811. В качестве модификатора применяли полидиметилдиалиламмония хлорид, полиДАДМАХ, (2.5% раствор, Sigma-Aldrich) при различных рН раствора, а также сополимер ДАДМАХ и акриловой кислоты (2.5% раствор, Career Henan Chemical Co.) с целью придания полученным материалам высокой плотности положительного поверхностного электрического заряда в растворах электролитов. В таблице 1 представлены условия модифицирования образцов.

Таблица 1. Условия модифицирования ТМ #811

	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4
Условия получения образца	Исходная ТМ #811	Объемное модифицирование ТМ#811 полиДАДМАХ (рН = 4.1)	Объемное модифицирование ТМ#811 полиДАДМАХ (рН = 8.0)	Объемное модифицирование образца 2 сополимером ДАДМАХ и акриловой кислоты (рН = 2.3)

Электрокинетические параметры ТМ были получены в зависимости от рН в 0.01 М растворе КСl в режиме тупиковой фильтрации (фильтрация через мембрану) как описано в [7]. Результаты продемонстрированы на рисунке 1. Как видно из полученных данных, с увеличением рН раствора дзета-потенциал (ζ) для ТМ#811 снижается с 3.1 до -18 мВ, что связано с депротонированием карбоксильных групп на поверхности пор. Такое поведение характерно для полиэтилентерефталатных мембран с фиксированными -COOH группами. Дзета-потенциал модифицированных образцов в каждом случае выше, чем для исходной мембраны, что связано со введением в мембрану $-NR_3^+$ фиксированных групп. Подобный эффект наблюдался нами в работе [8] для анионообменной мембраны также модифицированной сополимером ДАДМАХ с акриловой кислотой. Наиболее перспективным из полученных модифицированных образцов является образец 3, для которого наблюдается отсутствие зависимости ζ от рН. Это связано с тем, что вводимые четвертичные аминогруппы не вступают в реакции протонирования/депротонирования в отличие от -COOH групп в исходной мембране.

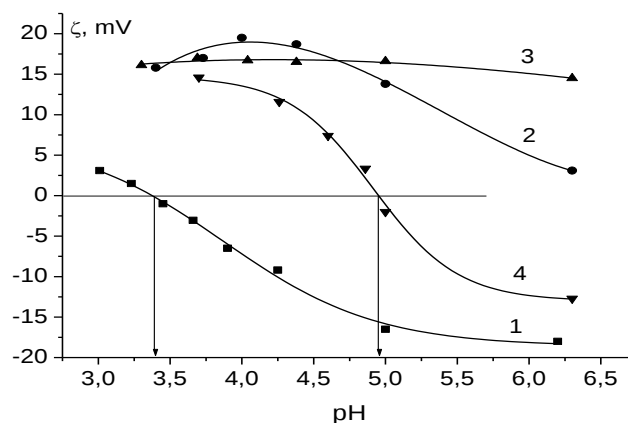


Рисунок 1. Зависимость дзета-потенциала на поверхности пор исходной и модифицированных ТМ от pH прокачиваемого раствора 0.01М KCl

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 25-49-00217.

Литература:

1. Butylskii D.Y., Dammak L., Larchet C., Pismenskaya N.D., Nikonenko V. V. // Russ. Chem. Rev. 2023. Vol. 92. № 4. P. RCR5074.
2. Butylskii D.Y., Pismenskaya N.D., Apel P.Y., Sabbatovskiy K.G., Nikonenko V.V. // J. Memb. Sci. 2021. Vol. 635. P. 119449.
3. Butylskii D., Troitskiy V., Chuprynina D., Kharchenko I., Ryzhkov I., Apel P., Pismenskaya N., Nikonenko V. // Membranes (Basel). 2023. Vol. 13. № 5. P. 455.
4. Kislyi A.G., Butylskii D.Y., Mareev S.A., Nikonenko V. V. // Membr. Membr. Technol. 2021. Vol. 3. № 2. P. 131–138.
5. Li W., Shi C., Zhou A., He X., Sun Y., Zhang J. // Sep. Purif. Technol. 2017. Vol. 186. P. 233–242.
6. Apel P.Y. // Encyclopedia of Membrane Science and Technology. Wiley, 2013. P. 1–25.
7. Sabbatovskii K.G., Vilenskii A.I., Sobolev V.D., Kochnev Y.K., Mchedlishvili B. V. // Colloid J. 2012. Vol. 74. № 3. P. 328–333.
8. Butylskii D.Y., Troitskiy V.A., Ponomar M.A., Moroz I.A., Sabbatovskiy K.G., Sharafan M. V. // Membranes. 2022. Vol. 12. № 11. P. 1065.

**МЕМБРАНЫ NAFION, СОДЕРЖАЩИЕ ОКСИД КРЕМНИЯ С
БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ, ДЛЯ
ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СЫВОРОТКИ КРОВИ КРЫС
ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ БОЛЕЗНИ ПАРКИНСОНА**

Т.Р. Жучков¹, И.В. Какунина¹, А.С. Ельникова¹, А.В. Паршина¹, Е.Ю. Сафронова²,

Е.Д. Крыльский¹, Т.Н. Попова¹, О.В. Бобрешова¹

¹*Воронежский государственный университет, Воронеж*

²*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова*

Российской академии наук, Москва

Заболевания центральной нервной системы входят в списки наиболее значимых заболеваний, требующих превентивной диагностики и постоянных мониторинга и коррекции состояния пациентов. Вторым по распространённости нейродегенеративным заболеванием и самым распространённым двигательным расстройством является болезнь Паркинсона. Однако на сегодняшний день отсутствуют надежные методы раннего выявления болезни Паркинсона, для которой характерна потеря около 50 % дофаминергических нейронов до начала проявления клинических симптомов [1]. Поэтому разработка методов раннего выявления заболевания без применения травмирующих методов, таких как биопсия и функциональная нейровизуализация, имеет первостепенное значение. Традиционные методы анализа биологических объектов, такие как спектроскопия ЯМР, атомно-абсорбционная (или эмиссионная) спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой, спектроскопия в инфракрасной или ультрафиолетовой и видимой областях, масс-спектрометрия в сочетании с жидкостной хроматографией и капиллярным электрофорезом, хорошо известны и достаточно точны. Однако длительный, трудоемкий анализ, зачастую предполагающий использование дорогостоящего оборудования и токсичных реактивов, не может быть использован для профилактического обследования населения без признаков нейродегенерации. Преимущество в данной области могут иметь потенциометрические мультисенсорные системы [2, 3], позволяющие решать задачи разведочного, классификационного и количественного анализа, а также обладающие такими достоинствами, как долговременная автономная работа в режиме реального времени, простота и невысокая

стоимости аппаратного оформления. Они могут быть более универсальными для многокомпонентного анализа биологических сред по сравнению с большинством традиционных методов, поскольку проявляют перекрестную чувствительность к неорганическим ионам и низкомолекулярным органическим метаболитам.

Разработка мультисенсорных систем включала синтез электродноактивных материалов на основе перфторированных сульфированных полимеров Nafion, модифицированных наночастицами диоксида кремния с фторированными и азотсодержащими углеводородными фрагментами на поверхности, и «обучение» организованных на их основе перекрестно чувствительных ПД-сенсоров (ПД – потенциал Доннана) в растворах сыворотки крови крыс разных экспериментальных групп с целью их классификации. Экспериментальные группы лабораторных животных формировались при моделировании болезни Паркинсона и ее коррекции с помощью индол-3-карбинола и дииндолилметана. Введение в поры мембран допантов с функциональными группами, отличающимися гидрофильностью, кислотно-основными свойствами и размером, воздействовали на сорбционную способность и ионную проницаемость сенсорных материалов, обеспечивая снижение корреляции откликов разных сенсоров в растворах сыворотки крови. Построение классификационных моделей на основании значений откликов массивов сенсоров, установленных непосредственно в реальных биологических образцах, обусловило их высокую прогностическую способность, что позволяет ожидать высокую эффективность анализа в динамике развития и терапии заболевания.

Литература:

1. Tolosa E., Garrido A., Scholz S.W., Poewe W. // The Lancet Neurology. 2021. V. 20, N. 5. P. 385-397.
2. Belugina R., Karpushchenko E., Sleptsov A., Protoshchak V., Legin A., Kirsanov D. // Talanta. 2021. V. 234. Art. N. 122696.
3. Parshina A.V., Safronova E.Yu., Novikova S.A., Stretton N., Yelnikova A., Zhuchkov T.R., Bobreshova O.V., Yaroslavtsev A.B. // Membranes. 2023. V. 13, N. 8. Art. N. 701.

АСИММЕТРИЯ ДИФфуЗИОННОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН

А.Э. Козмай, В.В. Никоненко, М.А. Пономарь, Н.Д. Письменская

ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

Диффузионная проницаемость является одной из важнейших характеристик мембран, используемых в электро- и баромембранных процессах [1, 2]. В зависимости от направления градиента концентрации, вызывающего диффузионный перенос, в некоторых случаях наблюдаются различия в величине этого переноса, то есть асимметрия диффузионной проницаемости мембраны. В литературе это явление связывают с наличием нескольких слоев, составляющих мембрану, которые отличаются структурой или химическим составом. Одна из попыток теоретического описания асимметрии диффузионной проницаемости ионообменных мембран (ИОМ) на базе теории гомогенной мембраны [2] привела к заключению, что основным фактором, влияющим на асимметрию, является разница в абсолютных значениях плотности фиксированного заряда слоев, составляющих мембрану. Однако, механизм этого явления остается не до конца ясным. Целью работы является углубление понимания базового механизма явления асимметрии диффузионной проницаемости ИОМ. Полученное в рамках термодинамики неравновесных процессов выражение для плотности потока электролита (j) через мембрану можно представить в виде:

$$j = - \left(\int_{c^I}^{c^{II}} P^* dc \right) / l \quad (1)$$

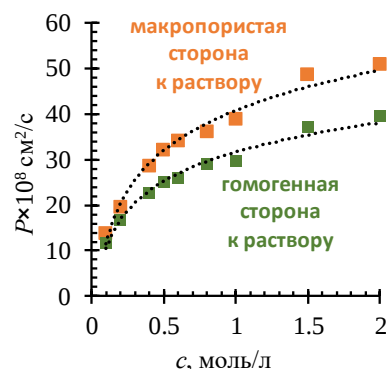
где P^* – дифференциальный коэффициент диффузионной проницаемости мембраны ($\text{см}^2/\text{с}$); c – концентрация электролита (моль/л); l – толщина мембраны (см); индексы I и II обозначают принадлежность к деионизованной воде и рабочему раствору соответственно.

Асимметрия проявляется, когда результат интегрирования функции $\int_{c^I}^{c^{II}} P^*(c) dc$ в уравнении (1) зависит от ориентации мембраны, т.е. функция $P^*(c)$ зависит от координаты вдоль транспортной оси. Рассмотрим в качестве примера мембрану, одна часть которой является гомогенной, а другая – содержит большое количество

макропор. Такому описанию соответствует катионообменная мембрана CJMC-3 (Китай) (рис. 1).



(а)



(б)

Рисунок 1. Микрофотография поверхности и бокового среза мембраны CJMC-3 (а), экспериментальные концентрационные зависимости диффузионной проницаемости мембраны CJMC-3 при различной ее ориентации относительно рабочего раствора (б)

Макропоры формируются в местах контакта ионообменного материала и нитей армирующей сетки. Гомогенная часть мембраны (не содержащая макропор) характеризуется относительно низким значением $P_{\text{гомо}}^*$, которое растет с увеличением концентрации равновесного раствора (рис. 2).

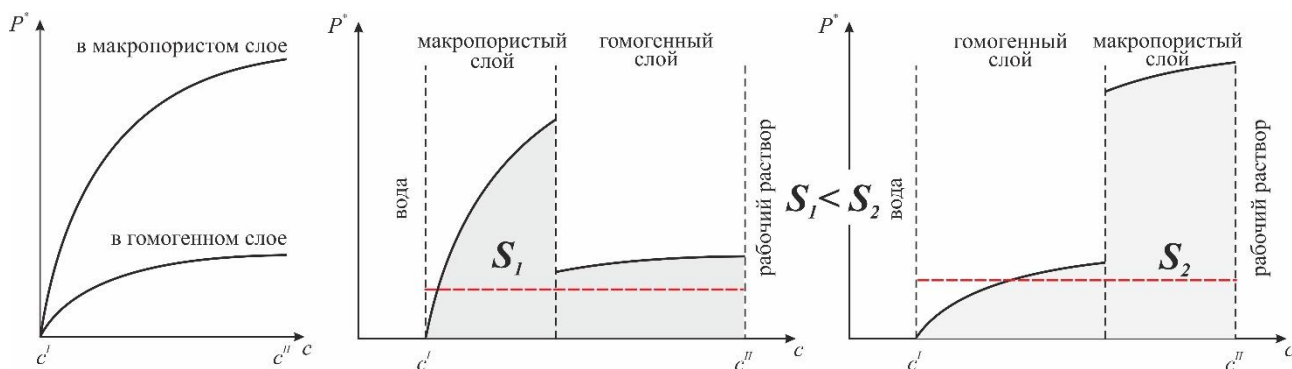


Рисунок 2. Схематическое изображение профилей P^* в мембране как функции концентрации равновесного раствора. Затененные области и горизонтальные прямые соответствуют результатам интегрирования $\int_{c^I}^{c^{II}} P^*(c) dc$ и $\left(\int_{c^I}^{c^{II}} P^*(c) dc \right) / (c^{II} - c^I)$, соответственно, где вторая величина представляет собой среднеинтегральный коэффициент диффузионной проницаемости мембраны

Значение $P_{\text{макро}}^*$ макропористой части должно быть намного больше, чем $P_{\text{гомо}}^*$ и стремиться к коэффициенту диффузии электролита в растворе. При этом $P_{\text{макро}}^*$ должна расти в большей степени с увеличением концентрации раствора, чем $P_{\text{гомо}}^*$ (рис. 2). Это можно связать со сжатием ионообменного материала в результате увеличения осмотического давления в ионообменном материале [3] и, как следствие, увеличением размеров макропор.

Как видно из рисунка 2, площадь фигуры S_2 больше площади S_1 , следовательно, диффузионная проницаемость мембраны выше в случае, когда ее макропористая сторона находится в контакте с рабочим раствором.

Можно подобрать такие функции $P_{\text{гомо}}^*$ и $P_{\text{макро}}^*$, форма которых представлена на рис. 2, при использовании которых хорошо описываются экспериментальные зависимости $P(c)$, представленные на рис. 1б.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, проект FZEN-2024-0002

Литература:

1. *Apel P.Yu., Bobreshova O.V., Volkov A.V., Volkov V.V., Nikonenko V.V., Stenina I.A., Filippov A.N., Yampolskii Yu.P., Yaroslavtsev A.B.* Prospects of Membrane Science Development // *Membr. Membr. Technol.*, 2019, V. 1, 45–63.
2. *Filippov A.N., Starov V.M., Kononenko N.A., Berezina N.P.* Asymmetry of diffusion permeability of bi-layer membranes // *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2008, V. 139, 29–44.
3. *Kozmai A.E., Nikonenko V.V., Zyryanova S., Pismenskaya N.D., Dammak L., Baklouti L.* Modelling of anion-exchange membrane transport properties with taking into account the change in exchange capacity and swelling when varying bathing solution concentration and pH // *J. Membr. Sci.*, 2019, V. 590, 117291.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СПЕЦИФИЧЕСКИХ ФОРМ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ТРАНСПОРТА ВОДОРОДА ЧЕРЕЗ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МЕМБРАНЫ

П.Д. Пушанкина¹, С.Н. Иванин¹, М.В. Папезжук¹, А.И. Симонов¹, И.С. Петриев^{1, 2}

¹*Кубанский государственный университет, Краснодар*

²*Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону*

Функциональные наноматериалы весьма востребованы в качестве катализаторов процессов выделения и очистки водорода. Каталитические системы на основе палладия являются достаточно устойчивыми к ядам, что делает их перспективными материалами для использования в устройствах диффузионной очистки водорода. Нанесение таких покрытий позволит интенсифицировать транспорт водорода и сделать его вообще возможным в условиях низких температур, где подавляющее влияние на процесс проникновения водорода оказывают поверхностные стадии [1]. Поэтому целью исследования была разработка высокоактивных каталитических систем – нанокатализаторов на основе Pd-наночастиц, способных интенсифицировать транспорт водорода через мембраны на основе палладия в условиях низких температур.

В ходе исследования было синтезировано два типа Pd-наночастиц классической шарообразной формы и особой пентаразветвленной геометрии. Частицы получали методом электрохимического осаждения на Pd-Ag пленках. Получение наночастиц с неклассическим габитусом стало возможным благодаря совершенствованию классической методики путем изменения состава рабочего раствора добавлением поверхностно-активного вещества и двуступенчатого изменения плотности тока осаждения.

Модифицированные каталитическими покрытиями электроды исследовались в процессах щелочного окисления метанола. Согласно полученным результатам, пленки-электроды, модифицированные пентаразветвленными частицами, продемонстрировали уникально высокие значения пиковой плотности тока в 7.5 раз выше, чем электроды с классическими наночастицами.

Модифицированные каталитическими покрытиями мембраны были исследованы в процессах низкотемпературного (25-200°C) транспорта водорода. Мембраны,

модифицированные пентаразветвленными частицами, продемонстрировали наивысшие значения плотности проникающего потока, которые оказались до 2.5 раз выше относительно мембран с шарообразными наночастицами и до 7 раз выше относительно мембран без покрытия.

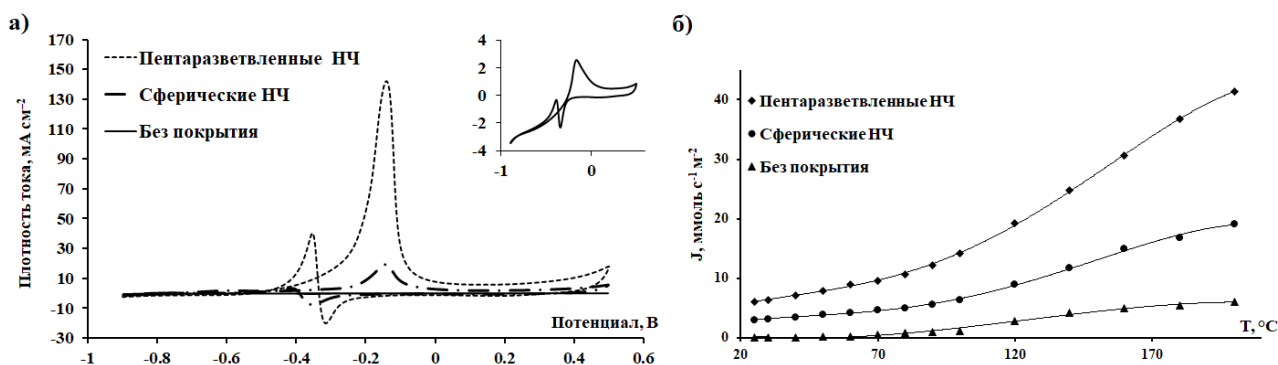


Рисунок 1. а) Каталитические и б) мембранные исследования модифицированных Pd-Ag пленок

Полученный результат, достигнутый мембранами с принципиально новой структурной организацией каталитического покрытия, может объясняться повышением адсорбционной активности поверхности за счет роста количества активных центров. Использование наноструктурированных мембранных материалов позволит значительно интенсифицировать транспорт водорода и снизить рабочие температуры процесса.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Кубанского государственного университета № FZEN-2023-0006.

Литература:

1. Petriev I., Pushankina P., Bolotin S., Lutsenko I., Kukueva E., Baryshev M. // J. Membr. Sci. 2021. V. 620. № 118894.

ВЛИЯНИЕ МИКРОЧАСТИЦ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ В РАСТВОРЕ НА КОЭФФИЦИЕНТ ДИФфуЗИОННОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН

Б.С. Таха, Н.В. Алексеева

ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет», Тамбов

Осуществление процесса электродиализа связано с возникновением ряда негативных явлений, к которым относится концентрационная поляризация, возникающая в примембранном слое раствора как у отдающей, так и у принимающей стороны мембраны, и обусловленная различными скоростями диффузии ионов в мембране и растворе [1]. Диспергирование микрочастиц активированного угля в раствор может влиять на гидродинамические процессы в примембранном пространстве, что возможно оценить по изменению коэффициента диффузионной проницаемости через ионообменную мембрану.

Исследования влияния диспергирования порошка активированного угля на явление концентрационной поляризации ионообменных мембран проведено на лабораторной двухкамерной диффузионной ячейке. Камера с одной стороны мембраны (МК-40 или МА-40) заполнена водным раствором хлорида натрия концентрацией 1 г/л, с другой стороны – дистиллированной водой. Объем каждой камеры 550 см³. Рабочая площадь поверхности мембраны — 31,4 см². Скорость вращения магнитных мешалок в камерах — 300 об/мин. Время измерения – 120 минут. Концентрация соли в водном растворе определялась по величине электропроводности раствора кондуктометрическим методом.

Экспериментальные исследования проведены с присутствием порошка активированного угля из скорлупы кокосового ореха или березового различной концентрации. Порошок активированного угля получен из гранулированного угля помолом в лабораторной мельнице. Размер частиц используемого порошка варьируется от 10 до 150 микрон. Диспергированные микрочастицы в водном растворе в ходе эксперимента находились во взвешенном состоянии, так как скорость их движения превышала скорость осаждения. Перед началом исследования проведена стандартная подготовка ионообменных мембран, установлено динамическое равновесие между исследуемой мембраной и растворами.

Коэффициенты диффузионной проницаемости определены из расчета самодиффузии с учетом разбавляющего эффекта осмоса в градиенте концентрации соли [2]:

$$P = \frac{C_2 \cdot V_2 \cdot X}{(C_1 - C_2) \cdot S \cdot \tau} \quad (1)$$

где: P — диффузионная проницаемость $NaCl$, (m^2/c); C_1 и C_2 — общая концентрация компонентов в солевом растворе и воде соответственно (mol/m^3); V_2 — объем воды в конце эксперимента (m^3); S — рабочая площадь мембраны (m^2); X — толщина мембраны (m); τ — время испытания (c).

В результате экспериментального исследования получена зависимость коэффициента диффузионной проницаемости ионов хлорида натрия через катионообменную МК-40 и анионообменную МА-40 мембрану от концентрации микрочастиц активированного угля в диапазоне от 0 до 2 г/л. Полученная зависимость имеет линейный характер и описана уравнением:

$$P = P_0 + k \cdot c_{\text{угля}}, \quad (2)$$

где P_0 — коэффициент диффузионной проницаемости мембраны в растворе без активированного угля, m^2/c ; k — коэффициент, зависящий от типа мембраны и угля (таблица), $c_{\text{угля}}$ — концентрация угля в воде, г/л.

Таблица. Значения коэффициента k в расчетной зависимости

Мембрана	$P_0 \cdot 10^9$, m^2/c	Активированный уголь	k
МК-40	0,043	березовый	0,051
		кокосовый	0,008
МА-40	0,065	березовый	0,049
		кокосовый	-0,014

Изменение коэффициента диффузионной проницаемости учтено с помощью коэффициента корреляции K :

$$P = K \cdot P_0. \quad (3)$$

Зависимость коэффициента корреляции от концентрации активированного угля представлена на рисунке 1. Точками представлены экспериментальные данные, линией — расчетные по уравнению 2.

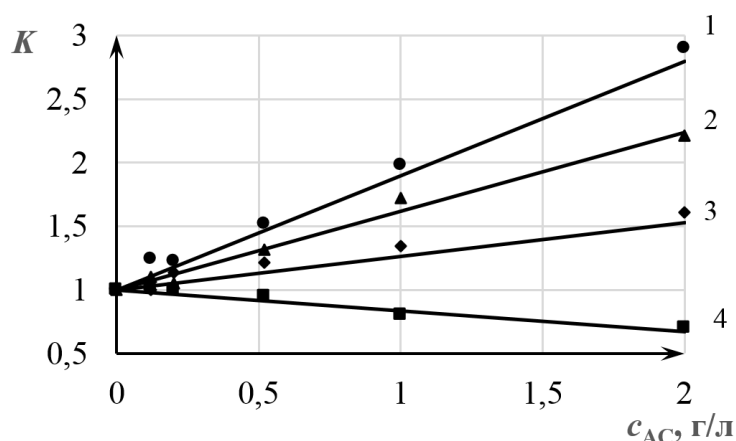


Рисунок 1. Зависимость коэффициента корреляции коэффициента диффузионной проницаемости от концентрации микрочастиц активированного угля:

1 – МК-40 с березовым углем; 2 – МК-40 с кокосовым углем;

3 – МА-40 с березовым углем; 4 – МА-40 с кокосовым углем.

Различие в характере изменения массопереноса через мембрану может быть связано с различным зарядом микрочастиц активированного угля. Для оценки данного фактора проведено исследование заряда микрочастиц, которое показало наличие суммарного положительного заряда на микрочастицах кокосового активированного угля и суммарный нейтральный заряд для частиц березового угля.

Таким образом, присутствие микрочастиц активированного угля в растворе приводит в большинстве случаев к повышению массопереноса через мембрану, влияние концентрации активированного угля в рассматриваемом диапазоне имеет линейный характер. Наибольшему влиянию подвержены катионообменные мембраны.

Литература:

1. Апель П.Ю., Бишевель П.М., Бобрешова О.В., Борисов И.Л., Васильева В.И., Волков В.В., Грушевенко Е.А., Никоненко В.В., Паршина А.В., Письменская Н.Д., Рыжков И.И., Шарафан М.В., Ярославцев А.Б.// Мембраны и мембранные технологии, 2024. Т. 14. № 3. С. 157-189.
2. Gubari M.Q., Abdulkarim A.A., Alekseeva N.V.// Journal of Ecological Engineering. 2021. Т. 22. № 8. С. 140-145.

АНАЛИЗ ПОВЕДЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕМБРАНЫ ASE В РАСТВОРЕ ЛИМОННОЙ И ВИННОЙ КИСЛОТЫ

К.В. Солонченко¹, О.А. Юрченко¹, В.А. Троицкий^{1,2}

¹ФГБОУ ВО Кубанский государственный университет, Краснодар, Россия

²Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)

им. М.И. Платова, Новочеркасск, Россия

В современных электрохимических исследованиях особый интерес представляет изучение поведения ионообменных мембран в растворах органических кислот. Среди многоосновных карбоновых кислот винная и лимонная кислоты занимают важное место как в фундаментальных исследованиях, так и в промышленных приложениях.

Винная кислота ($C_4H_6O_6$) — двухосновная гидроксикислота, широко распространенная в природе, особенно в винограде и других фруктах. Она активно применяется в пищевой промышленности как регулятор кислотности (Е334), в виноделии для контроля pH, в фармацевтической промышленности при производстве лекарственных препаратов, а также в аналитической химии как хелатирующий агент.

Лимонная кислота ($C_6H_8O_7$) представляет собой трехосновную карбоновую оксикислоту, которая является ключевым метаболитом в цикле трикарбоновых кислот всех аэробных организмов. В промышленности она используется как консервант и антиоксидант (Е330), в пищевой отрасли как вкусовая добавка, в фармацевтике, в косметологии и бытовой химии.

Объектами настоящего исследования выступают растворы натриевых солей винной ($NaHT$) и лимонной (NaH_2Cit) кислот с концентрацией 0.02 М и значениями pH 3.8 и 4.0 соответственно. В таких условиях в растворах преобладают моно- и двухзарядные анионы этих кислот, что позволяет изучать влияние мультивалентных ионов на электрохимические характеристики мембран [1].

В качестве исследуемого материала выбрана гомогенная анионообменная мембрана ASE. Данная мембрана содержит функциональные четвертичные аммониевые группы, обеспечивающие селективный транспорт анионов в электрохимических системах. Изучение взаимодействия мембраны ASE с многозарядными анионами органических кислот позволяет выявить особенности массопереноса и механизмы протекания электрохимических процессов, имеющих важное значение для оптимизации технологий электродиализной обработки органических растворов [2].

На рисунке 1 представлены вольтамперные характеристики (ВАХ) мембраны ASE в растворах, содержащих соли многоосновных кислот (лимонная и винная кислота). Форма

ВАХ на первый взгляд такая же как в растворах сильных кислот и имеет один участок предельного плато.

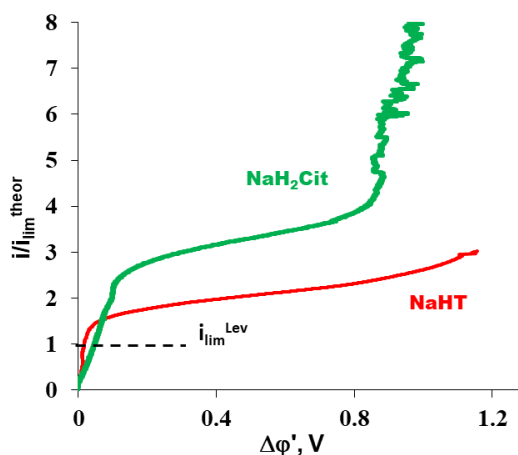


Рисунок 1. ВАХ мембраны ASE, полученная в 0.02 М растворах NaHT (pH 3.8) и NaH_2Cit (pH 4.0)

Отличительной особенностью формы ВАХ в растворах многоосновных кислот является значительное превышение экспериментального предельного тока над теоретическим. На рис. 1 можно увидеть несколько предельных участков. Такие формы ВАХ наблюдались и другими. В случае раствора винной кислоты наблюдается хорошо выраженное второе плато, эта связано с небольшой разницей в значениях pK_{a2} и pK_{a1} . В растворе лимонной кислоты имеется сосуществование макроколичеств трех видов с разным зарядом значений pK_{a1} , pK_{a2} и pK_{a3} , это обуславливает плавный переход диссоциации анионов этих кислот. Таким образом, ионный состав мембраны зависит от констант диссоциации кислоты, которые являются функциями природы амфолита. Чем меньше значение pK_{aj} (j - шаг диссоциации), тем выше молярная доля многозарядного аниона в мембране.

Получены спектры электрохимического импеданса (СЭИ) в растворах лимонной и винной кислоты.

Анализ спектров электрохимического импеданса показывает, в случае раствора NaHT арка Геришера на СЭИ, полученных при токах $1.3 < i/i_{lim}^{Lev} < 1.8$, имеет форму, близкую к наблюдаемой в растворах сильных электролитов. Отличие от СЭИ, полученных в растворе NaCl, состоит в том, что 1) частоты, соответствующие максимумам арки Геришера, имеют значения порядка нескольких десятков Гц, что на порядок меньше, чем в случае сильных электролитов; 2) арка Геришера возникает при более высоких плотностях тока. Арки II на СЭИ в растворах NaHT обусловлены генерацией протонов и ионов гидроксила по механизму «диссоциация воды» (ДВ), в то время как арки III обусловлены механизмом «диссоциация кислоты» (ДК). Поведение системы ASE/раствор NaH_2Cit в целом, повторяет описанное для

системы с винной кислотой. Отличие состоит в том, что с ростом тока к механизму ДВ, подключается механизм ДК. Эти механизмы наблюдаются одновременно.

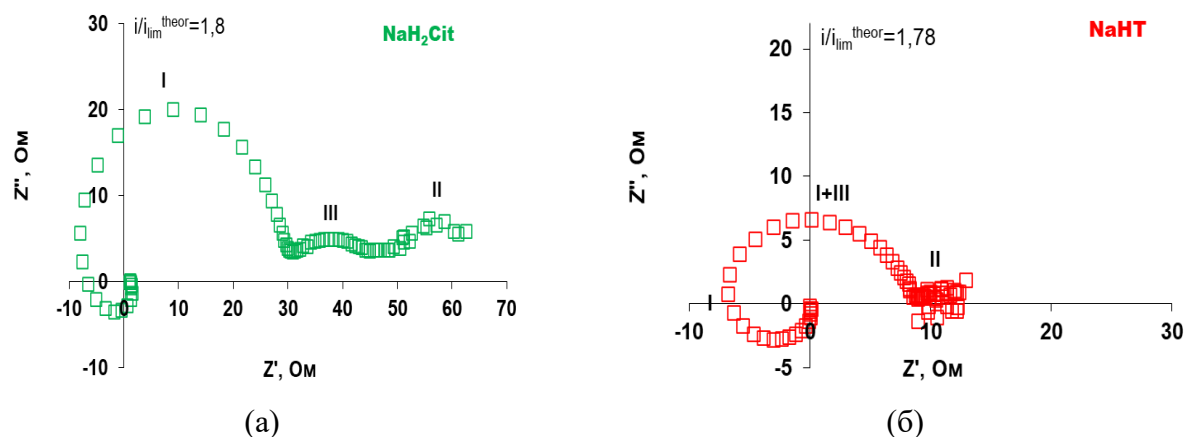


Рисунок 2. Спектры электрохимического импеданса мембраны ASE в 0.02 М растворах NaHT (pH 3.8) и NaH_2Cit (pH 4.0)

Эти результаты будут полезны для изучения влияния природы электролита на механизм генерации ионов H^+ и OH^- . Установлено, что эффективные константы скорости химической реакции влияют на электрохимическое поведение мембран в растворах многоосновных кислот.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда и Кубанского научного фонда № 24-29-20097

Литература:

1. Chandra A., Tadimetri J.G.D., Bhuvanesh E., Pathak A., Rajendran L., Prabhakar S. // Sep. Purif. Technol. 2018. V. 193. P. 327–344.
2. Belova E.I., Lopatkova G.Y., Pismenskaya N.D., Nikonenko V.V., Larchet C., Pourcelly G. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 13458–13469.

ПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА МЕМБРАН В РАСТВОРАХ ЯБЛОЧНОЙ И ЛИМОННОЙ КИСЛОТ

И.В. Фалина, Н.В. Лоза, С.Т. Красикова, М.А. Бровкина, Е.А. Фалина, А.С. Лоза

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Краснодар

Данная работа направлена на изучение проводящих характеристик гетерогенных катионо- и анионообменных мембран в растворах органических кислот, которые определяют кислотность фруктовых и овощных соков, а также непосредственно в натуральных соках. Актуальность работы обусловлена необходимостью развития и широкого внедрения технологий мембранной переработки пищевых сред с целью получения продуктов с заданным нутриентным составом. В качестве объектов исследования выступали электродиализные мембраны отечественного (МК-40, МА-41) и чешского (Ralex СМН, Ralex АМН) производства, имеющие близкие состав и структуру и сертифицированные для применения в пищевой промышленности. Обнаружено на порядок более высокая диффузионная проницаемость анионообменных мембран в растворах кислот по сравнению с катионообменными мембранами, обусловленная их облегченным транспортом. Удельная электропроводность катионообменных мембран в растворах указанных кислот значительно выше, чем анионообменных, из-за различия в подвижностях противоионов. Установлена корреляция между результатами изучения электропроводности мембран, полученными для соков и их имитатов. Обнаружено увеличение толщины и существенное уменьшение проводимости анионообменных мембран при их хранении в соках в течение недели, обусловленное сорбцией крупных органических анионов, которое в случае катионообменных мембран легко устраняется обработкой раствором хлорида натрия.

Исследование выполняется при финансовой поддержке Кубанского научного фонда в рамках научного проекта № Н–24.1/8.

ВЛИЯНИЕ СОВМЕСТНОГО ПРИСУТСТВИЯ КИСЛОГО ФОСФАТА ЦИРКОНИЯ И ПВДФ НА ТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕМБРАНЫ МФ-4СК

Е.Е.Мешерякова¹, И.В.Фалина¹, Н.А.Кононенко¹, С.В.Тимофеев²

¹ *ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Краснодар*

² *ОАО "Пластполимер", Санкт-Петербург*

Большое внимание исследователей уделяется разработке функциональных материалов для низкотемпературных водородно-воздушных топливных элементов (ТЭ). Неотъемлемой частью ТЭ является протонпроводящая мембрана, которая должна обладать механической прочностью, высокой протонной проводимостью, низкой газопроницаемостью, а также химической и термической стабильностью [1]. Наиболее близкой совокупностью характеристик обладает перфторсульфокислота, улучшение характеристик которой возможно с использованием модификаторов различной природы: инертного фторполимера для улучшения механических свойств и кислого фосфата циркония (КФЦ) для повышения проводимости [2, 3]. Указанные модификаторы имеют противоположное влияние на свойства мембраны при их раздельном присутствии [1, 3]. Целью данной работы является изучение влияния совместного присутствия модификаторов КФЦ и фторопласта поливинилиденфторида (ПВДФ) в структуре мембраны МФ-4СК на её транспортные свойства.

В качестве объектов исследования выступала серия поливных перфторированных катионообменных мембран МФ-4СК, содержащих от 4 до 8% КФЦ и от 15 до 25% инертного фторполимера ПВДФ (образцы изготовлены в ОАО «Пластполимер»). Экспериментально определены диффузионная проницаемость в растворах соляной кислоты и протонная проводимость мембран при повышенной температуре от 40 до 90°C и относительной влажности RH=30%.

Из результатов измерения диффузионной проницаемости в 0.1 М растворе HCl (рисунок 1) видно, что она уменьшается в 1.5 раза при введении уже 10 % модификатора и не зависит от его содержания. Одновременное модифицирование двумя компонентами, действие которых противоположно, оказывает сложное влияние на транспортные характеристики мембраны. Для мембраны, содержащей 20 % ПВДФ, введение возрастание диффузионной проницаемости которой наблюдается только при

содержании 8 % КФЦ. Для образца с содержанием 25 % ПВДФ введение любого количества КФЦ приводит только к снижению диффузионной проницаемости пропорциональное содержанию допанта.

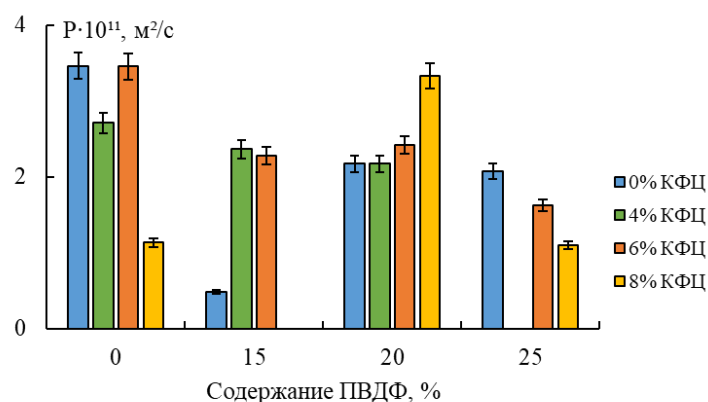


Рисунок 1. Значения диффузионной проницаемости мембран МФ-4СК в зависимости от содержания допантов в 0.1 М растворе HCl

Температурные зависимости удельной электропроводности образцов мембран, содержащих только ПВДФ, закономерно имеют наименьшие значения. Добавление КФЦ приводит к увеличению значений ЭП в 2-4 раза. На основании полученных температурных зависимостей ЭП рассчитаны энергии активации электропроводности. Показано, что увеличение содержания ПВДФ приводит к возрастанию величины энергии активации электропроводности в 2 раза, однако при введении КФЦ – ее значение снижается практически в 3 раза.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда и Кубанского научного фонда № 22-19-20101, <https://rscf.ru/en/project/22-19-20101/>

Литература:

1. Falina I., Kononenko N., Timofeev S., Rybalko M., Demidenko K. // Membranes. 2022. V. 12, № 10. P. 935.
2. Falina I.V., Meshcheryakova E.E., Lyapishev K.M., Demidenko K.S., Titskaya E.V., Timofeev S.V., Kononenko N.A. // Membranes and Membrane Technologies. 2024. V. 6, No. 6. P. 383.

ВЫСОКОПРОНИЦАЕМЫЕ ДИЗАМЕЩЕННЫЕ ПОЛИАЦЕТИЛЕНЫ – ГЕМОСОВМЕСТИМЫЕ МЕМБРАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭКМО

С.М. Матсон¹, А.Ю. Алентьев¹, А.К. Евсеев², С.В. Журавель², Н.В. Боровкова², И.В. Горончаровская², Н.А. Белов¹, М.С. Макаров², М.В. Сторожева², И.Н. Пономарев²

¹ФГБУН ИНХС РАН, Москва

²ГБУЗ «НИИ СП им. Н.В. Склифосовского ДЗМ», Москва

Устройства для экстракорпоральной мембранной оксигенации крови (ЭКМО) обеспечивают внеорганизменное насыщение венозной крови кислородом и одновременное удаление растворенного в крови углекислого газа с помощью мембранного газообмена. Технология ЭКМО является одним из самых эффективных способов замещения функции сердца и легких как в ряде патологических состояний, сопровождающихся нарушением жизнедеятельности данных систем организма, так и при оперативных вмешательствах, требующих временного замещения функций этих органов (трансплантология, кардиохирургия и др.) [1]. Важнейшим параметром мембраны оксигенатора наряду с высокой эффективностью газообмена является биосовместимость (гемосовместимость) полимерного диффузионного слоя мембраны, контактирующего с потоком крови.

Ряд аморфных стеклообразных 1,2-дизамещенных полиацетиленов – поли(1-триметилсилил-1-пропин) (ПТМСП) и его аналоги – обладает уникально высокими параметрами газо- и паропроницаемости. Высокая газопроницаемость в сочетании с хорошими механическими свойствами и термической стабильностью позволяют рассматривать дизамещенные полиацетилены в качестве новых мембранных материалов для ЭКМО. Однако исследований биосовместимости этих полимеров ранее не проводилось.

В настоящей работе [2] было проведено исследование гемосовместимости полимерных мембран на основе высокопроницаемых 1,2-дизамещенных полиацетиленов – углеводородного поли(4-метил-2-пентина) (ПМП-ин) и кремнийсодержащего ПТМСП. Также проведено сравнение характеристик полученных полиацетиленов с термопластичным полиолефином поли(4-метил-1-пентен)ом (ПМП), который широко применяется в настоящее время в качестве материала половолоконных мембран для ЭКМО [3].

Оценку гемосовместимости полимерных мембран проводили по результатам морфофункционального анализа клеток крови практически здоровых доноров-добровольцев и культуры мезенхимальных мультипотентных стромальных клеток костного мозга тканевых доноров (ММСК). Было показано, что исследованные полиацетилены демонстрируют высокую гемосовместимость. В экспериментах по исследованию морфофункционального статуса клеток и в ходе определения свободного гемоглобина установлено отсутствие разрушения эритроцитов. Как ПМП, так и ПТМСП не являются тромбогенными и не вызывают спонтанной активации клеточного звена гемостаза. Кроме того, не наблюдалось адгезии лейкоцитов и тромбоцитов на поверхности полимеров, тромбоцитарные агрегаты отсутствовали на поверхности пленок и в суспензии как при 20-22°C, так и при 37°C. Установлено, что по показателям гемосовместимости ПМП-ин превосходил ПТМСП и был сопоставим по уровню с ПМП.

Уровень газопроницаемости полиацетиленов существенно превосходит уровень проницаемости ПМП. Коэффициент проницаемости кислорода по сравнению с ПМП для ПТМСП больше в 320 раз, а для ПМП-ина больше в 60 раз, а коэффициент проницаемости углекислого газа по сравнению с ПМП для ПТМСП больше в 400 раз, а для ПМП-ина больше в 90 раз. Такие показатели проницаемости могут способствовать тому, что для создания того же потока кислорода в крови в случае применения в качестве диффузионной мембраны дизамещенных полиацетиленов необходимо применять в сотни раз меньшую площадь контакта мембраны с кровью, что может привести к созданию оксигенаторов значительно меньшего объема, чем в случае ПМП. Поскольку при высокой газопроницаемости ПМП-ин обладает не уступающей ПМП гемосовместимостью, ПМП-ин может быть рекомендован в качестве перспективного материала селективного слоя мембран для применения в технологии ЭКМО.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН и НИИ СП им. Н.В. Склифосовского.

Литература:

1. Готье С. В., Поццов В. Н., Спирина Е. А., Экстракорпоральная мембранная оксигенация в кардиохирургии и трансплантологии; Федеральный научный центр трансплантологии и искусственных органов имени академика В.И. Шумакова. Триада: Москва, Тверь, 2013.
2. Alentiev A. Yu., Evseev A. K., Matson S. M., Makrushin V. P., Zhuravel S. V., Borovkova N. V., Goroncharovskaya I. V., Makarov M. S., Storozheva M. V., Ponomarev I. N., Belov N. A. // Membranes and Membrane Technologies, 2024, V. 6, № 2, P. 63 – 70.
3. Evseev A. K., Zhuravel S. V., Alentiev A. Yu., Goroncharovskaya I. V., Petrikov S. S. // Membranes and Membrane Technologies, 2019, V. 1, №4, P. 201 – 211.

МЕМБРАННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ И ПЕРЕРАБОТКИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА В ЦИКЛИЧЕСКИЕ КАРБОНАТЫ

М.Е. Атласкина¹, З.А. Маркин², О.В. Казарина¹, К.А. Смородин¹, С.С. Крючков^{1,3}, А.А.

Атласкин¹, И.В. Воротынцев^{1,4}

**¹ ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Россия, Москва**

**² ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского», Россия, Нижний Новгород**

**³ ФГАОУ ВО Первый МГМУ им. И.М. Сеченова Минздрава России (Сеченовский
Университет), Россия, Москва**

⁴ АО «ВНИИСВ», Россия, Тверь

Растущая концентрация диоксида углерода нарушает терморегуляцию планеты и является основной причиной глобального изменения климата, поэтому поиск и разработка новых технологий его улавливания и утилизации является важной и актуальной научной задачей. В настоящее время разработана стратегия CCS (Carbon Capture and Storage), направленная на сокращение выбросов углекислого газа, подразумевающая улавливание CO₂ из источника выбросов, транспортировку и долговременное хранение и/или переработку в твердые продукты. Перспективным подходом к реализации данной программы является использование мембранной технологии газоразделения, характеризующейся энергоэффективностью, простотой масштабирования, экологичностью и возможностью «настройки» процесса путем подбора наиболее эффективных мембран и варьирования конфигураций мембранных устройств.

В рамках реализации данного проекта была разработана технология разделения и конверсии диоксида углерода с использованием мембранно-каталитических систем на основе специальной полимерной композиции. Настоящие мембраны одновременно являются мембранами для селективного извлечения CO₂ из газовых смесей и катализаторами для его превращения в ценные органические продукты.

В качестве каталитической составляющей газоразделительной каталитической мембраны (ГКМ) на основе полиуретана была использована ионная жидкость 1-(2-

гидроксиэтил)-3-метилимидазолия бромид $[\text{C}_2\text{OHmim}][\text{Br}]$, которая продемонстрировала высокую степень конверсии эпихлоргидрина без использования растворителя или сокатализатора в реакции превращения CO_2 в циклические карбонаты (схема каталитической реакции представлена на рисунке 1). Реакция протекает со степенью конверсии эпихлоргидрина равной 84% ($T = 90^\circ\text{C}$, $P = 110$ кПа, $t = 10$ часов).

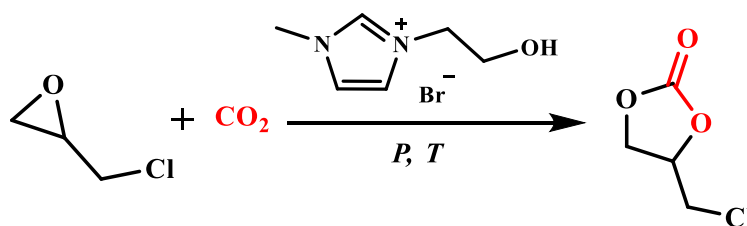


Рисунок 1. Схема каталитической реакции

Были исследованы методы интенсификации процесса – микроволновое и ультразвуковое облучение. Использование микроволнового облучения оказало положительное влияние на скорость реакции: удалось достичь степень конверсии в 88% за 7 часов. Ультразвуковое облучение значительно снизило время реакции: степени конверсии в 84% (аналогично эксперименту без использования излучения) удалось достичь за 4 часа. Таким образом, применение ультразвукового излучения в качестве интенсификации каталитической конверсии CO_2 в циклокарбонаты ускоряет процесс в 2.5 раза с сохранением высокой степени конверсии.

На основе результатов *in-situ/ operando* мониторинга реакции с помощью ИК-Фурье спектроскопии был предложен механизм реакции (рисунок 2). Показана координация субстрата на катализаторе, которая происходит за счет возникновения водородных связей между имидазольным протоном в положении C² имидазольного кольца и гидроксильной группой заместителя в ионной жидкости.

Газоразделительную каталитическую мембрану пленочной структуры получали методом сухого формования на стекле. Для этого формовочный раствор диметиацетамида, содержащий 10 масс.% полуретана марки Ellastollan 1180 A 10 000 и 5 масс.% ионной жидкости $[\text{C}_2\text{OHmim}][\text{Br}]$ отлили на стеклянную поверхность и оставили на 24 часа при комнатной температуре. Затем, полученную пленку сушили в течение 24 часов при температуре 60 °C. Средняя толщина пленки составила 150 мкм.

Фото мембраны представлено на рисунке 3. Газотранспортные характеристики полученных мембран представлены в таблице 1.

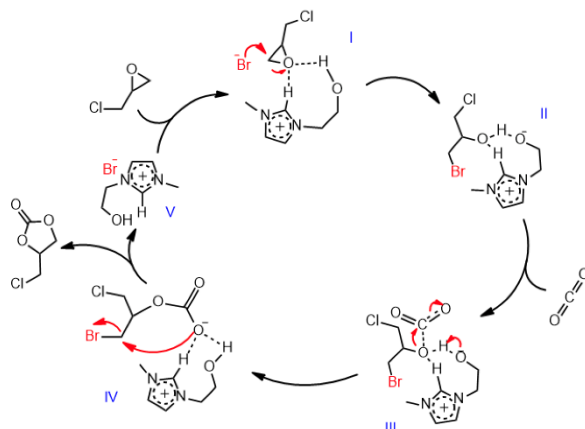


Рисунок 2. Механизм реакции карбоксилирования эпихлоргидрина с катализатором $[C_2OHmim][Br]$



Рисунок 3. Фото ГКМ ПУ/ $[C_2OHmim][Br]$ (10% / 5%).

Таблица 1. Газотранспортные характеристики мембран из ПУ (5 бар, 25 °C)

Проницаемость, баррер				Селективность		
N ₂	O ₂	CO ₂	CH ₄	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /O ₂	CO ₂ /CH ₄
<i>ПУ</i>						
1.39	4.82	37.47	5.99	26.89	7.78	6.25
<i>ПУ / $[C_2OHmim][Br]$</i>						
2.22	5.14	74.41	6.52	33.51	14.48	11.42

В работе была синтезирована ионная жидкость $[C_2OHmim][Br]$, которая показала себя как эффективный катализатор реакции конверсии диоксида углерода в циклические карбонаты. Были получены мембраны пленочного типа из полиуретана для одновременного улавливания CO₂ из газовых смесей и конверсии его в ценные продукты.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда проект № 22-79-10302.

МЕМБРАННО-АБСОРБЦИОННОЕ ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЕ: НОВЫЙ АБСОРБЕНТ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА

М.Е. Атласкина, О.В. Казарина, А.А. Атласкин, К.А. Смородин

*ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,
Москва, Россия*

Природный газ является одним из самых безопасных и чистых источников энергии и его годовое потребление быстро растет во всем мире. Кроме того, очистка природного газа от примесей кислых газов -диоксида углерода и сероводорода является актуальной задачей, т.к. наличие этих примесей негативно сказывается на качестве природного газа, снижает его теплотворную способность, приводит к деградации оборудования. Повышение эффективности процесса удаления кислых газов из природного газа возможно за счет создания новых, более эффективных абсорбентов и/или разработки и оптимизации разделительных методов. Оптимизация газоразделительных методов возможно за счет применения нового гибридного метода – мембранно-абсорбционное газоразделение (МАГ). Это гибридный метод, основанный на перепаде давления, который сочетает в себе абсорбцию газов жидким абсорбентом, покрывающим мембрану, с дальнейшим проникновением газа через нее. Такой подход обеспечивает возможность проведения процесса разделения в отсутствие фазовых переходов, при температуре окружающей среды, в одном массообменном аппарате, а использование системы жидкий абсорбент-мембрана повышает селективность по сравнению с традиционным мембранным процессом. Преимущество предлагаемого метода заключается в сочетании химической абсорбции и мембранное газоразделение.

Очистка газа с помощью моноэтаноламина (МЭА) предпочтительна в процессах, проводимых при низком давлении в контакторе и / или характеризующимися строгими требованиями к кислому газу. Однако, в результате необратимой реакции неизбежна потеря раствора и накопление продуктов разложения в системе. Метилдиэтанолмин (МДЭА) – это третичный амин, который можно использовать для избирательного удаления H_2S в присутствии CO_2 . Он может быть частично регенерирован за одно мгновение. Хотя МДЭА и не может напрямую реагировать с CO_2 , он может образовывать специфические химические связи с кислыми газами и ускорять гидролиз

CO₂ с образованием бикарбоната и прониrowанного амина. Предполагается, что смеси МЭА/МДЭА будут обладать более высокой сорбционной емкостью по отношению к кислым газам, нежели по отдельности.

Также одним из путей интенсификации процесса удаления кислых газов из природного газа является проведение абсорбции ионными жидкостями, которые характеризуются низким давлением насыщенных паров, термической стабильностью и высокой сорбционной емкостью по отношению к кислым газам. Однако, большинство из них содержат фторированные анионы, которые обычно склонны гидролизоваться и выделять плавиковую кислоту в связи с чем, основное внимание уделяется созданию новых экологически безопасных ИЖ.

В работе были созданы комбинированные абсорбционные растворы на основе смеси алканоламинов (МДЭА/МЭА) с добавлением ионной жидкости бис(2-гидроксиэтил) диметиламмония глицината [M₂E₂A][Gly], которая показала себя как эффективный индивидуальный абсорбент кислых газов. Общая концентрация аминов в растворе составляла 30 масс.%, а концентрацию ионной жидкости варьировали за счет алканоламинов. По результатам гравиметрического анализа максимальная сорбционная емкость была достигнута для раствора 5% [M₂E₂A][Gly]/ 10% МДЭА/ 15% МЭА (2.25 моль_{CO₂} · кг_{р-ра}⁻¹).

Эффективность предложенного раствора оценивалась с помощью мембранно-абсорбционного процесса на примере 7-компонентной газовой смеси, имитирующей реальный природный газ, содержащей CH₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀, N₂, CO₂, H₂S в соотношении: 78.12/6.20/3.89/1.87/2.18/5.86/1.88 мол. %. Конфигурация МАГ модуля (рисунок 1) предполагает использование двух различных типов полых волокон из полисульфона, зазор между которыми заполнен абсорбентом. Внутри ультрафильтрационных волокон, через которые осуществляется ввод разделяемой газовой смеси, помещаются газоразделительное волокно, через которое осуществляется отведение десорбированного из раствора газа. Процесс газоразделения проводился при температуре 298-299 К. Давление питающего потока составляло 0.4 МПа, давление пермеата – 0.105 МПа. Результаты газоразделения приведены в таблице 1.

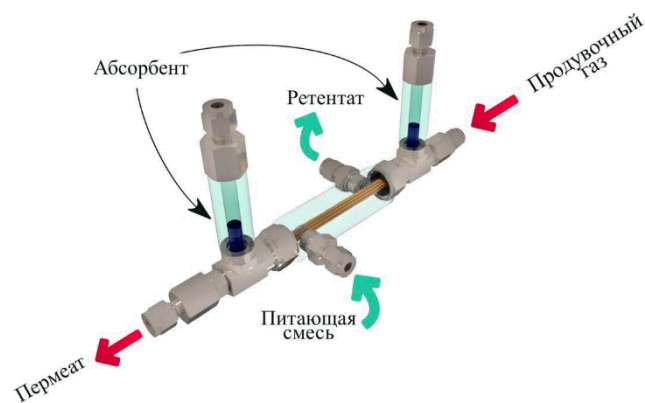


Рисунок 1. Принципиальная схема мембранно-абсорбционного модуля на полых волокнах

Таблица 1. Результаты ГХ анализа

Газовый компонент	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	N ₂	CO ₂	H ₂ S
Газовый поток	Концентрация, мол. %						
Исходная смесь	78.12	6.20	3.89	1.87	2.18	5.86	1.88
Ретентат	82.52	6.98	4.94	2.04	2.23	0.71	0.58
Пермеат	5.34	0.956	0.63	0.44	1.52	79.11	12.0

В соответствии с нормами физико-химических показателей природного газа промышленного и коммунально-бытового назначения мольная доля диоксида углерода не должна превышать 2.5. В нашем же случае удалось снизить этот показатель до 0.71, что показывает перспективность применения раствора 5% [M₂E₂A][Gly]/ 10% МДЭА/ 15% МЭА в качестве абсорбента кислых газов при использовании мембранно-абсорбционного газоразделения.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект FSSM-2024-0006.

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ ГЛУБИННОЙ ФИЛЬТРАЦИИ

И.Баженов^{1,2}, Н.Н.Смирнова¹, Г.И.Куц²

¹ФГБОУ ВО «Владимирский государственный университет

им. Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых», Владимир, Россия

²ЗАО НТЦ «Владипор», Владимир, Россия

Глубинная фильтрация является неотъемлемой частью многих производственных процессов. Эффекты механического удержания ретентата в таких фильтрах давно и подробно изучены. Однако возможность изменения фильтрующей способности материалов для глубинной фильтрации за счет заряд-селективного механизма начала изучаться относительно недавно. В связи с довольно простой природой материалов используемых для создания глубинных фильтров, таких как целлюлоза, цеолиты и простые синтетические полимеры, для получения более специфических свойств необходимо модифицировать матрицу фильтра компонентами, обладающим требуемыми (желательно регулируемыми) характеристиками [1]. Целью настоящей работы является создание материала на основе сульфатной целлюлозы, модифицированной алифатическими полиаминами, для применения в процессах глубинной фильтрации.

Целлюлоза была выбрана в качестве основы для фильтрующего материала исходя из нескольких соображений: экономическая доступность, хорошие физико-механические свойства, биологическая инертность, простота в утилизации (следовательно - экологичность). Волокнистая структура целлюлозы обеспечивает достаточную глубину и трёхмерность фильтрующей матрицы, что создаёт условия для более высокой абсорбционной ёмкости материала.

Модифицирующий компонент вводился в материал в виде полиэлектролитного комплекса (ПЭК): натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) – алифатический полиамин (ПА). В кислой среде при протонировании основных групп полиамина формируются ионные связи между положительно заряженными аминными группами и присутствующими в системе анионными карбоксильными группами КМЦ. Характер влияния соотношения полиэлектролитных компонентов и pH среды на образование ПЭК на примере комплекса полиэтиленимина (ПЭИ) с КМЦ представлен на рисунке 1.

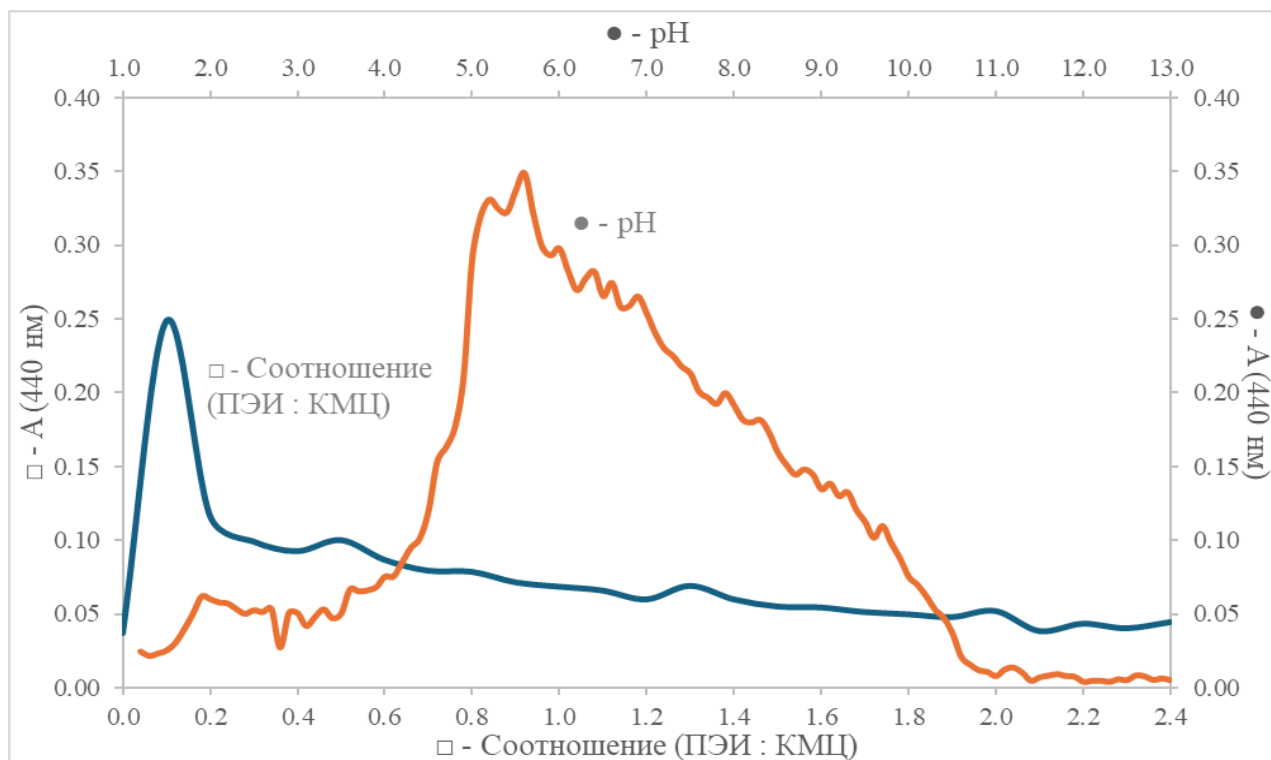


Рисунок 1. Графики оптимальных pH (●) и молярного соотношения (□) для формирования полиэлектролитного комплекса ПЭИ-КМЦ

Исследовано влияние состава композиции фильтрующего материала и условий его получения на физико-механические свойства, способность к набуханию в водной среде и абсорбционную активность. В таблице 1 представлены результаты физико-механических испытаний полученных образцов.

Таблица 1. Результаты исследования механических свойств материалов

Содержание полиамина, мас. %	10	5	0
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа/г,	0.0999 ± 0.005	0.0740 ± 0.004	0.0306 ± 0.003
Относительное удлинение при разрыве, %,	5.0 ± 0.05	5.2 ± 0.05	6.7 ± 0.04

Полученный материал может найти применение в процессе фильтрации «заряженных», в том числе белоксодержащих компонентов.

Литература:

1. Schmidt S., Wieschalka S., Wagner R. // BioProcess International. 2017. V. 15. P. 6–11.

ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ ПОСТОЯННЫХ ГАЗОВ И АММИАКА ДЛЯ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩЕГО ПОЛИИМИДА SILTEM

Р.Ю. Никифоров¹, Н.А. Белов¹, Т.С. Анохина¹, М.Г. Шалыгин¹, S.Banerjee²,

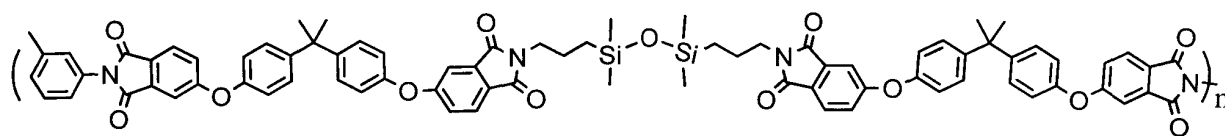
С.Д. Баженов¹

¹*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия*

²*Индийский институт технологии, Харагпур, Индия*

Аммиак является важнейшим полупродуктом для различных отраслей химической промышленности и, как следствие, производится в крупнотоннажных объемах. Помимо востребованности в традиционных сферах (производство удобрений, пластмасс и др.), в последнее время аммиак рассматривается как перспективный легко сжижаемый носитель водорода для хранения и транспортировки водородного топлива к местам его потребления и построения инфраструктуры водородной энергетики. Развитие данного направления повышает актуальность исследований в области технологий разделения аммиаксодержащих газовых смесей ($\text{NH}_3\text{--H}_2\text{--N}_2$). Значительной перспективой обладает мембранное газоразделение, поскольку мембранные устройства отличаются модульностью и компактностью за счет высокой плотности упаковки мембран в аппаратах, а также простотой монтажа, обслуживания и масштабирования производительности мембранных разделительных систем.

В настоящей работе исследованы параметры газопереноса He , H_2 , O_2 , N_2 , CO_2 , CH_4 и NH_3 через пленки из коммерчески выпускаемого полиимида Siltem с силокси-содержащим фрагментом в основной цепи:



Благодаря наличию межмолекулярных донорно-акцепторных и $\pi\text{--}\pi$ взаимодействий, полиимиды обладают повышенной химической и термической устойчивостью, что особенно важно для применения в процессах синтеза и разложения аммиака. Кроме того, высокая жёсткость макроцепей полиимидов позволяет получать мембраны с высокой селективностью при сохранении приемлемой проницаемости.

Коэффициенты проницаемости и диффузии газов для полученных полимерных пленок из Siltem измеряли интегральным барометрическим методом на установке с

датчиком давления MKS Baratron и воздушным термостатом. Эксперименты проводили при температуре 35 °С и давлении над мембраной в интервале 1 – 3 атм. Результаты измерений представлены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры газопереноса для Si-содержащего полиимида Siltem при 35 °С

Газ	P , Баррер	$D \cdot 10^8$, см ² /с	S , см ³ / см ³ ·атм
He	17	-	-
H ₂	20	-	-
O ₂	6.2; 5.6	14; -	0.33; -
N ₂	2.4; 1.9	8.2 -	0.22; -
CO ₂	30	4.0	5.8
CH ₄	5.9; 5.4	4.9; 7.3	0.91; 0.56
NH ₃	89	3.9	18

Как видно из данных таблицы, полимер Siltem относится к группе среднепроницаемых полимеров ($1 < P(\text{O}_2) < 100$ Баррер) и на порядок превышает газопроницаемость коммерчески доступного полиэфимида Ultem ($P(\text{O}_2) = 0.64$ Баррер) вследствие наличия в основной цепи полимера гибкоцепного силоксилалкиленового фрагмента. Однако, увеличение газопроницаемости приводит к закономерному уменьшению селективности (рис. 1).

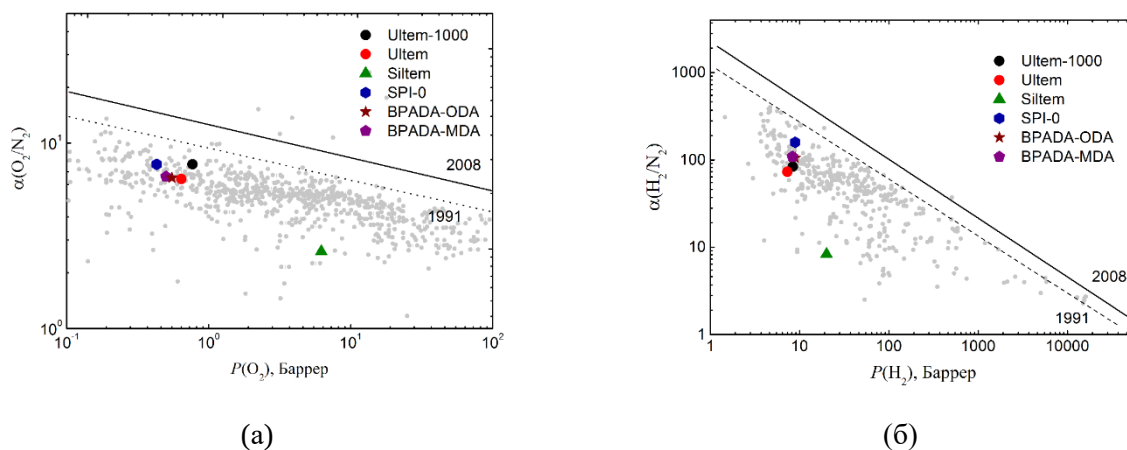


Рисунок 1. Диаграммы проницаемость-селективность для пар газов O₂-N₂ (а) и H₂-N₂ (б) в логарифмических координатах с верхними границами Робсона 1991 и 2008 г.г. для коммерческих полиимидов Siltem и Ultem и родственных полиимидов SPI-0, BPADA-ODA и BPADA-MDA

Диаграммы для аммиак-содержащих пар газов наиболее наглядно представлять в виде парных корреляций [1]. Подобные корреляции приведены на рис. 2 для пар $\text{NH}_3\text{-H}_2$ и $\text{NH}_3\text{-N}_2$. Верхнюю границу на подобных диаграммах определяют и превышают ее в основном иономерные полимеры – соединения, содержащие функциональные группы, способные к специфическим взаимодействиям с молекулой аммиака.

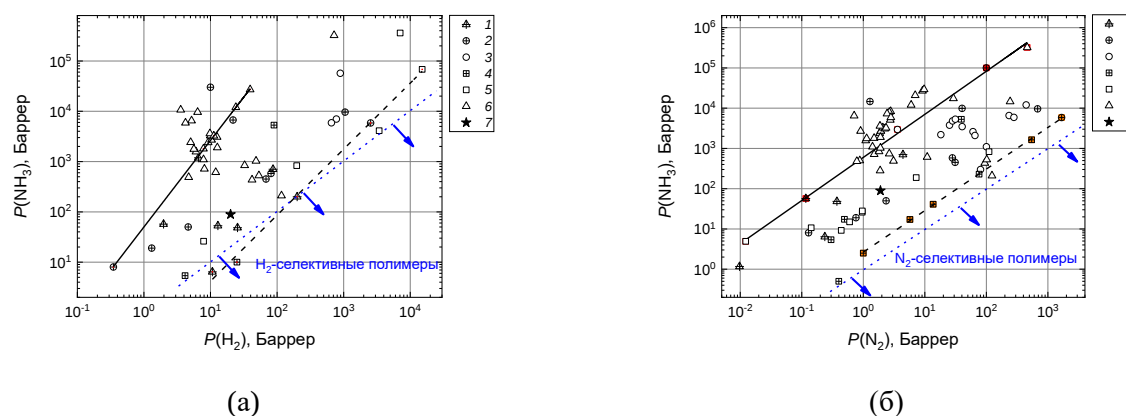


Рисунок 2. Корреляции проницаемость-проницаемость для пар $\text{NH}_3\text{-H}_2$ (а) и $\text{NH}_3\text{-N}_2$ (б) в логарифмических координатах с верхними и нижними границами: 1 – поликонденсационные полимеры, 2 – неорганические соединения, 3 – силоксановые полимеры, 4 – перфторированные и фторсодержащие полимеры, 5 – полиолефины, 6 – иономерные полимеры; 7 – Siltem.

На представленных парных корреляциях данные для Siltem располагаются в общем облаке значений среди поликонденсационных полимеров и значительно уступают по проницаемости аммиака иономерным полимерам. При условиях проведения эксперимента идеальная селективность для пар NH_3/H_2 и NH_3/N_2 составляет 4.5 и ~ 40 соответственно. В связи с этим его можно рассматривать как материал селективного слоя мембран для вышеуказанных процессов разделения.

Исследование выполнено за счет гранта РФФ № 24-49-02058, <https://rscf.ru/project/24-49-02058/>.

Литература:

1. В.Е. Рыжих, Н.А. Белов, Э.Г. Новицкий, Т.С. Анохина, S. Banerjee, С.Д. Баженов // Нефтехимия. 2024. Т. 64. № 6. С. 557–581.

ТРАНСПОРТ ПРОПАНА И БУТАНА В ПОЛОВОЛОКОННЫХ МЕМБРАНАХ НА ОСНОВЕ АМОРФНОГО ПФО

Л.Г. Гасанова, М.Г.Шалыгин, В.В.Тепляков

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
(ИНХС РАН), Москва, Россия*

Разделение попутного нефтяного газа (ПНГ) является актуальной задачей, при этом классический процесс представляет собой громоздкие технологические линии, размещение которых на местах добычи осложнено внешними условиями и геологией, в первую очередь при шельфовой добыче и в условиях Крайнего Севера.

Применение для этой цели полимерных мембран и технологий на их основе позволяет решить вопрос компактности оборудования, простоты обслуживания, мобильности, но сдерживается неустойчивостью мембран при работе в углеводородной среде. ПФО (поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксид) и полые волокна на его основе (Производство “ГелийМаш”, Москва, Россия) представляют собой перспективный материал для таких процессов и их масштабирования в РФ.

Транспорт легких углеводородов (метан, ацетилен, этилен, этан, пропилен) через ПФО изучался с конца XX века как с точки зрения материала (полимер и его сополимеры), так и в виде изделия (пленочных мембран) [1]. Показано, что мембраны на основе частично-кристаллического ПФО демонстрируют уменьшение проницаемости в ряду C1-C4 углеводородов и могут быть практически использованы для целей кондиционирования ПНГ [2, 3]. Отмечено также, что сорбция C1-C4 компонентов может быть описана моделью двойной сорбции без особых аномалий (рисунок 1) [1].

Обнаружено, что ПФО обладает высоким уровнем селективности смесей олефин/парафин (до 20-50 для смеси этилен/этан) при “кратковременной” подаче смеси более высокого давления при общем низком давлении над мембраной. Так же в статье ПФО демонстрирует резкий многократный рост («кризис проницаемости») при давлении полипропилена около 0,45 МПа [4]. Таким образом, отмечено пороговое давление C3-углеводородов, вызывающее резкое изменения параметров проницаемости. К особым результатам надо отнести также влияние кристаллической фазы ПФО на параметры газоразделения [5, 6].

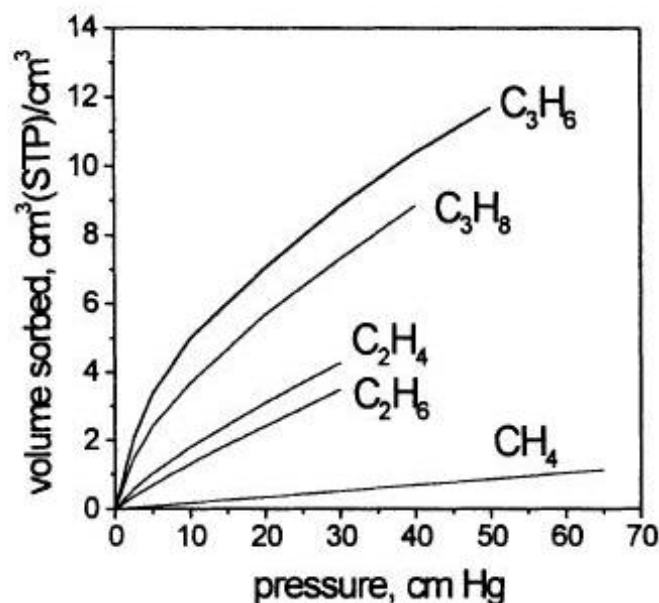


Рисунок 1. изотермы сорбции С1-С3 алканов при 293 К [1]

В целом, возможность практического применения мембран ПФО существенно зависит от истории мембраны (степени кристалличности селективного слоя ПФО), условий проведения процесса (давление и температура) и состава разделяемой смеси С1-С4 углеводородов. Так, пропан, бутан/изобутан в исследованиях ПФО практически не встречаются, поэтому оценить эффективность возможного разделения ПНГ мембранами на основе ПФО не представляется возможным. Известно, что пропан и бутан могут вызывать набухание аморфной фазы полимерных материалов, приводя к изменению транспортных и разделительных характеристик мембран на его основе. Таким образом, вопрос устойчивости ПФО-мембран в газовой смеси с примесями пропана или бутана и их влияние на проницаемость компонентов ПНГ через ПФО - важный научный и технический аспект, необходимый для дальнейшего развития мембранной технологии разделения ПНГ. Данная работа представляет собой исследование проницаемости пропана и бутана в полых волокнах на основе ПФО в инертной нейтральной газовой среде для исключения влияния другого компонента при различных температурах. На основе полученных экспериментальных данных проведено моделирование одностадийного процесса разделения смесей метан/пропан и метан/бутан, рассчитаны основные показатели процесса.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

Литература:

1. Chowdhury G.G., Kruczek B., Matsuura T. Polyphenylene Oxide and Modified Polyphenylene Oxide Membranes: Gas, Vapor and Liquid Separation. Polyphenylene Oxide and Modified Polyphenylene Oxide Membranes. - Springer: New York, USA, 2001, 334.
2. A.A Lapkin, O.P Roschupkina, O.M Ilinitch. //Journal of Membrane Science, 1998, V.141, Iss.2, P. 223-229.
3. O.M. Ilinich, K.I. Zamaraev // Journal of Membrane Science, 1993, V. 82, Iss. 1–2, P. 149-155.
4. O.M. Ilinitch, A.A. Lapkin, K.I. Zamaraev // Journal of Membrane Science, 1995, V. 98, Iss. 3, P. 287-290.
5. Nagendra B., Cozzolino A., Daniel C., Rizzo P., Guerra G., Auriemma F., De Rosa C., D'Alterio M.C., Tarallo O., Nuzzo A. // Macromolecules 2019, V.52, No. 24, P. 9646–9656
6. Alentiev, A.Y.; Levin, I.S.; Belov, N.A.; Nikiforov, R.Y.; Chirkov, S.V. et al. // Polymers 2022, 14, 120.

ПОЛОВОЛОКОННЫЕ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ МЕМБРАНЫ И МЕМБРАННЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ C_{3+} ИЗ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

А.А. Федотов, А.В. Суслов, В.В. Григорьева, Е.Г. Крашенинников

Научно-производственная компания «Грасис», Москва, Россия

Известно, что половолоконные мембраны наиболее эффективны для применения в мембранных элементах (МЭ) для газоразделения. Для создания МЭ, эффективно работающих на разделение азота и метана, в которых метан и углеводороды C_{3+} проникали бы через мембрану в пермеат, а азот уходил бы в ретентат, требуется применение в качестве селективного слоя мембраны полимеров с определенной структурой, например, силоксанов, содержащих фенилсилсеквиоксанные группы, или блок-сополимеров полиамидов с полиэфирными цепями. Для решения такой задачи разделения могли бы быть эффективны композитные половолоконные мембраны.

При создании композитных половолоконных мембран используется подход, в котором на пористую высокопроницаемую подложку из материала с «классической» последовательностью проницаемостей газов наносится селективный слой полимера с «обратной» последовательностью проницаемостей. Преимуществом такого подхода является возможность использовать более прочные и химически стойкие полимеры в качестве высокопроницаемой подложки, позволяя создавать мембраны под высокие давления сырьевого газа. В то же время важно создание именно высокопористых подложек для уменьшения вклада материала подложки в суммарную газопроницаемость (селективность).

В мировой практике для выделения C_{3+} углеводородных газов известны мембранные элементы производства компании Porgen, изготавливаемые из композитных половолоконных мембран на основе полиэфирэфиркетона (ПЭЭК). Значения идеальной селективности $\alpha(CH_4/N_2)$ для композитных

половолоконных мембран производства Porogen по результатам лабораторных измерений составили 3,10-3,14 (таблица 1).

Таблица 1.

Тип МЭ	Проницаемость, л/ч×атм		Селективность
	N ₂	CH ₄	CH ₄ /N ₂
R-Guard	201,81	632,78	3,14
	225,84	710,21	3,14
	196,54	608,93	3,10

В данной работе пористые подложки изготавливались методом сухо-мокрого формования из таких материалов как полиэфиримид (ПЭИ), полисульфон (ПСУ) и полиэфирсульфон (ПЭС), при этом проницаемость пористой подложки по азоту варьировалась в диапазоне от 3000 до 6000 л/ч×м²×атм. Изменения проницаемости подложки добивались путем изменения режимов формования, а именно изменениями температуры формовочного раствора, проходящего через фильеру, зазора между фильерой и жидкостью и температуры жидкости осадительной ванны.

Селективные покрытия наносились на изготовленные при разных режимах формования пористые подложки, после чего были проведены испытания микромодулей, изготовленных из полученных половолоконных мембран, на газопроницаемость. Были проведены измерения проницаемостей по индивидуальным газам при комнатной температуре с перепадом давления на стенке мембраны 3 атм. Из полученных значений проницаемостей были рассчитаны идеальные селективности $\alpha(\text{CH}_4/\text{N}_2)$ и $\alpha(\text{C}_3\text{H}_8/\text{CH}_4)$ (рисунок 1).

Выбранные режимы формования половолоконных мембран позволили получить пористые подложки, на которых после нанесения селективного покрытия удалось получить половолоконные композитные мембраны с идеальной селективностью $\alpha(\text{CH}_4/\text{N}_2)$ от 2,5 до 3,2 и $\alpha(\text{C}_3\text{H}_8/\text{CH}_4)$ от 6,0 до 9,5.

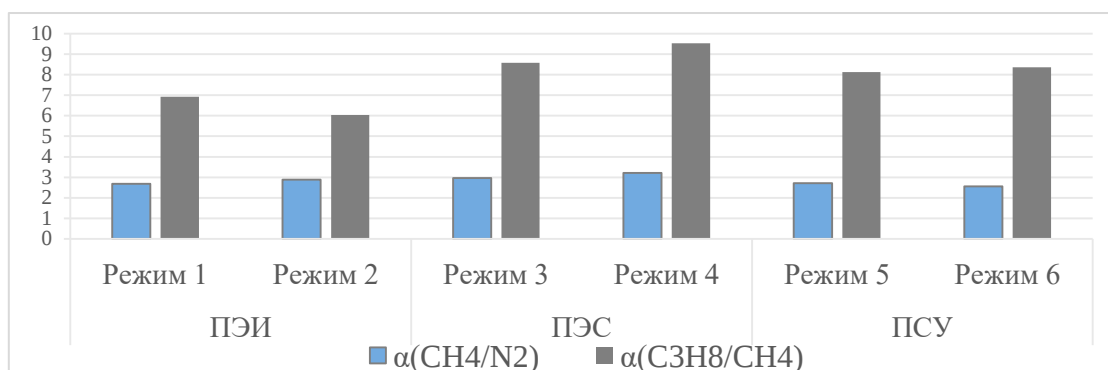


Рисунок 1. Селективности $\alpha(\text{CH}_4/\text{N}_2)$ и $\alpha(\text{C}_3\text{H}_8/\text{CH}_4)$ партий полуволоконных мембран из ПЭИ, ПЭС и ПСУ

Наиболее эффективными оказались подложки на основе ПЭС, на которых после нанесения селективного покрытия удалось достичь идеальной селективности $\alpha(\text{CH}_4/\text{N}_2) \sim 3,2$, в отличие от других партий полуволоконных мембран, что косвенно свидетельствует о достижении на ПЭС минимального вклада материала подложки в суммарную газопроницаемость, по сравнению с полуволоконными мембранами, изготовленными на пористых подложках из ПЭИ и ПСУ.

Из партии композитных полуволоконных мембран на основе ПЭС был изготовлен опытный образец мембранного элемента, который успешно прошел испытания на разделение азота и метана на опытно-промышленной мембранной установке.

Данная работа была проведена в рамках локализации и импортозамещения. В результате была получена полуволоконная мембрана, не уступающая по своим характеристикам зарубежным аналогам.

МЕМБРАННЫЙ РУЛОННЫЙ МОДУЛЬ НА ОСНОВЕ МЕМБРАНЫ «ИЗОГЕЛЬ» ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ УГЛЕКИСЛОТЫ ИЗ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

А.В. Тарасов¹, Е.Э. Дерягина¹, С.Б. Масленин¹, Н.М. Бородулина¹, А.И. Костин²

¹ ЗАО НТЦ "Владипор", Владимир, Россия

² ООО "МЕТАКС", Москва, Россия

Большое число месторождений природного газа содержит в своем составе некоторое количество кислых газов (CO_2 и H_2S), наличие которых создает проблемы с дальнейшей переработкой и транспортировкой углеводородного сырья. Ситуация усугубляется еще и тем, что транспортируемый природный газ имеет высокое давление и температуру. Нами предложено использовать для этой цели композиционную плоскую мембрану с активным слоем из трехфункционального изоцианатного гидрофильного предполимера, являющегося продуктом взаимодействия трифункционального полиэфира на основе окиси этилена, окиси пропилена и диизоцианата (ТДИ). Толщина активного слоя мембраны составила примерно 25 микрон.

Была изучена проницаемость азота, кислорода, метана и углекислого газа при давлениях до 30 атм и температуре до 55 $^{\circ}\text{C}$, как в смесях, так и по индивидуальным газам.

Проницаемость мембраны по следующим газам составила ($\text{л/м}^2\cdot\text{ч}\cdot\text{атм}$):

азота – 3,3 (20 $^{\circ}\text{C}$),

кислорода – 12,5 (20 $^{\circ}\text{C}$),

метана – 6,5 (35 $^{\circ}\text{C}$),

углекислоты – 100 (35 $^{\circ}\text{C}$).

На основе мембраны «Изогель» изготовлены опытные образцы рулонных мембранных модулей различного конструкционного исполнения и проведены их испытания при различных режимах разделения и условий эксплуатации.

DEVELOPMENT AND CHARACTERIZATION OF MEMBRANES FROM SODIUM ALGinate MODIFIED WITH ZIF-67 METAL–ORGANIC FRAMEWORK FOR SUSTAINABLE PERVAPORATION

M. Dmitrenko, A.Kuzminova, A.Penkova

The Smart Materials Research Institute, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

In recent decades, there has been an increasing focus on green processes that consider environmental, social, and economic factors. Membrane technology has emerged as a promising avenue for sustainable development. Traditional methods like distillation and liquid-liquid extraction rely on thermodynamic equilibrium and involve phase transitions. However, these approaches are often less efficient and are increasingly viewed as unsustainable due to their high energy consumption and waste generation. In contrast, membrane technology such as pervaporation has gained popularity as a separation method of liquid mixtures of low molecular weight substances because of its inherent advantages, including lower energy requirements, environmental friendliness, and no need to use additional toxic agents. Meanwhile, pervaporation shows promise for separation of azeotropic mixtures and dehydration of organic solvents. The rapid advancements in pervaporation highlight the need for new materials with tailored properties and the development of efficient membranes derived from them. Also, to maintain the sustainability of the pervaporation separation, membranes made of biopolymers are being actively developed, which do not require the use of organic solvents.

The aim of this work was to develop highly efficient pervaporation mixed matrix membranes based on sodium alginate (SA) modified with Co-based metal–organic framework - ZIF-67 with tailored characteristics for enhanced dehydration. Two kinds of SA/ZIF-67 membranes were investigated: untreated and cross-linked with calcium chloride. Structural and physicochemical properties of composites and developed membranes based on them were investigated by various spectroscopic, microscopic methods, measurements of contact angle and swelling, etc. The performance of the obtained SA-based membranes were tested in pervaporation for the dehydration of isopropanol. It was demonstrated that modifying the SA matrix with this Co-MOF enhanced pervaporation performance, particularly by increasing the permeation flux while maintaining high level of selectivity. This

improvement could be attributed to MOF porous structure, functional groups, and beneficial interactions with the feed components.

The research was supported by the Strategic Academic Leadership Program of the Southern Federal University ("Priority 2030").

MIXED MATRIX MEMBRANES FROM POLYVINYL ALCOHOL MODIFIED WITH In-BASED METAL–ORGANIC FRAMEWORK FOR ENHANCED PERVAPORATION DEHYDRATION

R.Dubovenko, M.Dmitrenko, V. Polyakov, M.Kalmakhelidze,

A.Kuzminova, A.Penkova

The Smart Materials Research Institute, Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

Membrane processes play a crucial role in advancing sustainable industrial systems by enabling efficient sorption, filtration, and separation of liquids and gases. Pervaporation, a membrane-based technique, is efficiently utilized for the separation of low-molecular-weight components by employing a non-porous membrane and a vacuum to promote the diffusion of these components into the vapor phase. Unlike distillation, pervaporation depends on diffusion rates and solubility instead of thermodynamic equilibrium. This makes it a waste-free method that can separate azeotropic mixtures without the use of additional toxic agents, and it is particularly useful for dehydrating organic solvents. However, traditional membranes, which are primarily composed of petroleum-based polymers, raise significant environmental concerns. This has led to increased research into biodegradable alternatives. Polyvinyl alcohol (PVA) has emerged as a promising material due to its biodegradability and cost-effectiveness. Nonetheless, its high water solubility restricts its effectiveness in aqueous separations. To overcome these limitations, researchers are exploring enhancements through cross-linking and the incorporation of additives. Additionally, metal-organic frameworks (MOFs) present a promising opportunity for modifying PVA-based membranes. With their porous, three-dimensional structure, MOFs enable tunable pore sizes and enhanced sorption selectivity, thereby expanding the applicability of membrane technologies.

The aim of this research was to develop and study mixed matrix membranes based on biodegradable PVA modified with synthesized indium benzene-1,3,5-tricarboxylate (In(BTC)) to improve sustainable pervaporation dehydration. Characterization of the synthesized In(BTC) was conducted through techniques such as transmission electron microscopy, Fourier-transform infrared spectroscopy, powder X-ray diffraction, and the Brunauer–Emmett–Teller method to determine the specific surface area and pore size distribution. The effect of varying concentrations of In(BTC) within the PVA matrix was investigated to obtain improved membrane properties. To improve resistance to dissolution,

PVA/In(BTC) membranes were cross-linked. For potential industrial applications, cross-linked supported membranes consisting of a thin selective layer from a PVA/In(BTC) composite onto a porous substrate were developed. The structure and physicochemical characteristics of these composites and membranes from them were evaluated using FTIR spectroscopy, scanning electron microscopy, atomic force microscopy, thermogravimetric analysis, as well as by measuring swelling degree and contact angles. The observed modifications were validated through quantum chemical calculations. The pervaporation performance of membranes was assessed in separating water/isopropanol mixtures over a wide range of compositions.

The research was supported by the Strategic Academic Leadership Program of the Southern Federal University ("Priority 2030").

ВЛИЯНИЕ АКТИВНОСТИ ПАРОВ ВОДЫ НА МАССОПЕРЕНОС МЕТАНА И МЕТАНОЛА В ПРОЦЕССЕ МЕМБРАННОЙ ОСУШКИ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Д.В. Мирошниченко, А.А. Козлова, М.Г. Шалыгин

***Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук
(ИНХС РАН), Москва, Россия***

Большая часть запасов природного газа на территории РФ сосредоточена в Западной Сибири в области вечной мерзлоты. Поскольку газ в скважине находится под давлением и насыщен влагой, то при его подъёме на поверхность через пласт вечной мерзлоты формируются определенные термобарические условия для образования газовых гидратов, осложняющих процесс газодобычи. В качестве эффективного ингибитора гидратообразования в скважины вводят метанол. В связи с этим газ насыщен не только парами воды, но и парами метанола. С экологической и экономической точек зрения метанол выгодно выделять при подготовке газа вблизи мест добычи.

Перед подачей газа в магистральные газопроводы его необходимо подготовить согласно требованиям СТО Газпром 089-2010. Основной стадией его подготовки является осушка. На ряду с традиционной технологией абсорбционной осушки с применением гликолей мембранная технология рассматривается в качестве перспективной конкурентоспособной альтернативы. Интерес к мембранным системам обусловлен низкими капитальными (металлоёмкие) и энергетическими затратами (ввиду отсутствия фазовых переходов), отсутствием необходимости создания высоких температур для осуществления процесса, безреагентностью, непрерывностью процесса разделения, модульностью, компактностью и простотой обслуживания. Мембранные процессы позволяют использовать не только эффективные мембранные материалы и мембраны, но также осуществлять гибкий технологический дизайн мембранных систем, легко интегрироваться со стандартными технологиями и решать уникальные технологические задачи. В связи с этим растёт интерес и постоянно ведутся исследования в области мембранной осушки ПГ.

Разработка мембранного процесса разделения газовой смеси, содержащей водяной пар, в первую очередь требует знания параметров переноса воды в рабочих

условиях и ее возможного влияния на перенос других компонентов смеси через мембрану. Кроме того, разработка мембранной технологии для разделения паров требует выбора полимерных мембран с известной проницаемостью паров летучих компонентов, стабильностью в процессе разделения и, предпочтительно, коммерчески доступных полимеров. Наличие данных по проницаемости паров воды и метанола для ряда коммерчески производимых полимерных мембран очень ограничено. В связи с чем возникает необходимость получения этих экспериментальных значений, что в дальнейшем позволит провести оценку эффективности извлечения метанола и воды из газовых потоков различного происхождения.

В данном исследовании был рассмотрен один из таких полимеров и коммерчески производимые полуволоконные мембраны на его основе - поли (2,6-диметил-1,4-фениленоксид) (ПФО) с отсечкой по молекулярной массе 355 кДа. Представлены экспериментальные результаты переноса трехкомпонентной парогазовой смеси метана, водяного пара и паров метанола в аморфном ПФО при различных температурах, давлениях и активности паров воды.

Для оценки влияния активности паров воды на массоперенос метана, в первую очередь, была измерена его проницаемость при 25, 35 и 60 °С. Полученная температурная зависимость в координатах Аррениуса близка к линейной, а рассчитанное значение кажущейся энергии активации проницаемости метана оказалось сопоставимо с уже известными литературными данными (19,4 и 18,3 кДж/моль, соответственно) [1].

Далее было проведено исследование переноса метана в составе тройной парогазовой смеси ($\text{CH}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$) в полуволоконном модуле из ПФО при варьировании условий процесса: температуры и давления. Было показано, что присутствие паров воды при ее активности, равной 0,6, снижает значение проницаемости метана до 30%. С повышением температуры, следовательно, с увеличением активности паров воды, данное изменение выражено сильнее. В обоих случаях: в присутствии паров воды и метанола и без них наблюдается аналогичный вид зависимости – с ростом температуры увеличивается проницаемость. При увеличении давления исходной парогазовой смеси наблюдается снижение проницаемости метана как в случае отсутствия паров воды и метанола, так и при их различной активности.

Исследования влияния активности паров воды на метанол показали, что проницаемость паров метанола незначительно уменьшается при увеличении активности паров воды. Температура и давление парогазовой смеси также оказывают незначительный эффект на проницаемость паров метанола. Возможное влияние активности паров самого метанола на его перенос, а также на перенос метана и паров воды, в данном случае оценивать сложно ввиду низких значений активности: во всём диапазоне условий экспериментов активность паров метанола была не выше 0.03.

Получены параметры проницаемости метана, паров воды и метанола при разделении трехкомпонентной парогазовой смеси метан/вода/метанол в диапазоне температур 35-60°C и активности паров воды 0-0.7 при давлении до 10 бар. Получены новые данные о транспортных характеристиках промышленных полуволоконных мембран на основе ПФО для потенциального применения при подготовке природного газа (ПГ) в местах газодобычи. В практическом смысле наблюдаемые изменения коэффициента проницаемости паров воды и метана в зависимости от температуры, активности паров и давления указывают на важность учёта условий процесса при проектировании и эксплуатации мембранных систем разделения с мембранами на основе ПФО в случае присутствия паров в разделяемой смеси.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН.

Литература:

1. Kozlova A., Zhmakin V., Markova S., Teplyakov V., Shalygin M.// Selectivity Journal of Membrane Science. 2024. V. 698, 122527

ВЛИЯНИЕ ПАРОВ ВОДЫ НА ПРОНИЦАЕМОСТЬ ГАЗОВ ЧЕРЕЗ ПОЛИМЕРНЫЕ МЕМБРАНЫ.

А.И. Костин

ООО МЕТАКС, Москва, Россия

Газовые смеси, разделяемые на полимерных мембранах, имеют либо природное содержание паров воды, отличное от нуля (такая смесь, например, как сжатый воздух), либо их влажность приближается к нулю (природный газ).

Модельные смеси для испытания мембран на проницаемость производятся в основном из баллонного газа, влажность которого приближается к точке росы -50 С (и менее). В тоже время реальные смеси имеют точку росы от -20 до 30 С. В некоторых случаях это значительно изменяет проницаемость мембран по различным газам.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЁТЫ МОДЕЛИ МАССОПЕРЕНОСА МОЛЕКУЛ ВОДЫ И ЭТАНОЛА В ПРОЦЕССЕ ОСУШЕНИЯ ВОДНО- ЭТАНОЛЬНЫХ СМЕСЕЙ

А.А. Лесных, К.Е. Гурьянов, Ан.А. Елисеев, Ар.А. Елисеев

Московский государственный университет имени Ломоносова, Москва, Россия

Данная работа посвящена изучению процесса сорбции и диффузии паров воды и этанола в мембранах на основе оксида графена. Полученные результаты экспериментальных исследований, подкрепленные теоретическим моделированием систем: вода-оксид графена и этанол-оксид графена, могут объяснить значительные различия в скорости транспорта молекул воды ($\sim 10 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{бар}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1})$) и этанола ($\sim 10 \text{ Л}/(\text{м}^2 \cdot \text{бар}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1})$) при максимальном приложенном к мембране градиенте активности паров пенетранта. Высокая идеальная селективность разделения в паре $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \sim 10^3$ может быть объяснена предпочтительной сорбцией молекул воды, а также различием в энергиях активации транспорта молекул спирта и воды в межслоевом пространстве мембран на основе оксида графена. Методом ИК-спектроскопии в режиме диффузного отражения была определена сорбционная селективность оксида графена для пары $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в азеотропной смеси, которая составила ~ 50 . Для определения различий в энергии активации транспорта молекул воды и спирта в структуре оксида графена использовалось полуэмпирическое квантово-химическое моделирование систем: вода-оксид графена, этанол-оксид графена и азеотропная смесь-оксид графена. Количество молекул пенетранта в структуре оксида графена, полученное в результате моделирования, определялось на основании *in situ* дифракционного эксперимента с использованием синхротронного излучения. Рассчитанные энергетические барьеры транспорта для молекул воды и этанола составили $\sim 8 \text{ эВ/нм}$ и $\sim 23 \text{ эВ/нм}$ соответственно. В результате диффузионная селективность в паре $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ составила ~ 20 .

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, грант № 23-13-00195.

ПОЛИЭФИРИМИДЫ НА ОСНОВЕ ДИАНГИДРИДА С МЕТИЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ В ЕГО СТРУКТУРЕ. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

К.В.Лисенков¹, В.Л.Баклагин², И.Г.Абрамов², А.Ю.Цегельская¹, А.А.Кузнецов¹,

А.Е.Солдатова¹

¹*ФБГУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С.Ениколопова*

РАН, Москва, Россия

²*Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия*

Ароматические полиэфиримиды (ПЭИ) характеризуются высокой тепло- и термостойкостью, химической устойчивостью, обладают хорошими механическими и электроизоляционными свойствами, кроме того, данные полимеры считаются перспективными в области газоразделения. Данный класс полимеров имеет высокую селективность по «легким» газам и низкую проницаемость ввиду малых коэффициентов диффузии и растворимости газов в мембране. Сильное межмолекулярное взаимодействие полимерных цепей в большой степени снижает способность ПЭИ к растворению в органических растворителях. Введение объемных заместителей в структуру мономеров, из которых получают ПЭИ, приводит к увеличению внутреннего объема и повышению проницаемости полимера, а также к снижению межмолекулярного взаимодействия и улучшению растворимости полимеров. С целью улучшения растворимости и газотранспортных свойств была получена серия ПЭИ на основе специально синтезированного диангидрида с тетраметилбифениленовым фрагментом (4,4'-бис-(3,4-дикарбоксифеноксид)-3,3',5,5'-тетраметилбифенил диангидрид - МОФА). Для исследования влияния метильных заместителей в структуре полимерной цепи на различные свойства проведено сравнение серии ПЭИ на основе МОФА и серии ПЭИ на основе диангидрида без метильных заместителей (4,4'-бис-(3,4-дикарбоксифеноксид)бифенил диангидрид - БФОДА). Общая схема получения полиэфиримидов представлена на рисунке 1.

Синтез ПЭИ проводили методом высокотемпературной каталитической поликонденсации в расплаве бензойной кислоты при 150°C [1]. Структуру синтезированных полимеров подтверждали методами ИК и ¹H ЯМР спектроскопии.

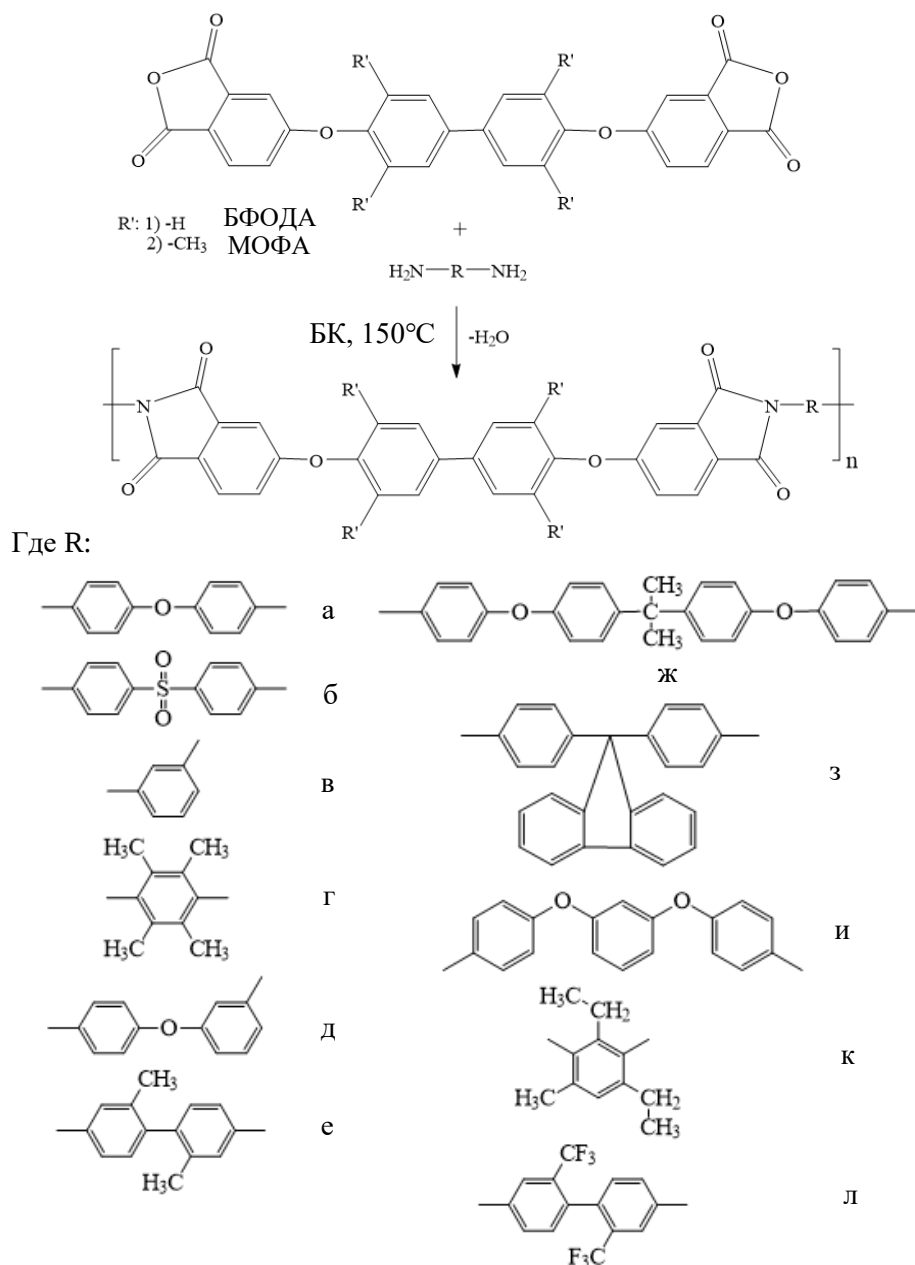


Рисунок 1. ПЭИ на основе МОФА/БФОДА и ряда диаминов:

а-оксидианилин (ОДА), б-сульфодианилин (СДА), в - м-Фенилендиамин (МФДА), г-тетраметил-1,4-фенилендиамин (т-м-пФДА), д-оксидианилин 3,4' (ОДА 3,4'), е - м-Толидин, ж-2,2-Бис[4-(4-аминофеноксифенил)пропан (диамин А), з-дианилинфлуорен (АФЛ), и-1,3-Бис(4-аминофеноксифенил)бензол (диамин Р), к-диэтилтолуилендиамин (DETDA), л-Benzidine

Исследованы термические свойства полученных полиэфиримидов, а также растворимость данных полимеров в органических растворителях. Было обнаружено, что введение метильных заместителей в структуру повторяющегося звена приводит к появлению или улучшению растворимости ПЭИ в различных органических

растворителях (в том числе и в низкокипящих, таких как хлороформ), а также повышению температуры начала тепловой деформации на 30-70°C. Термограммы ТМА приведены на рис. 2.

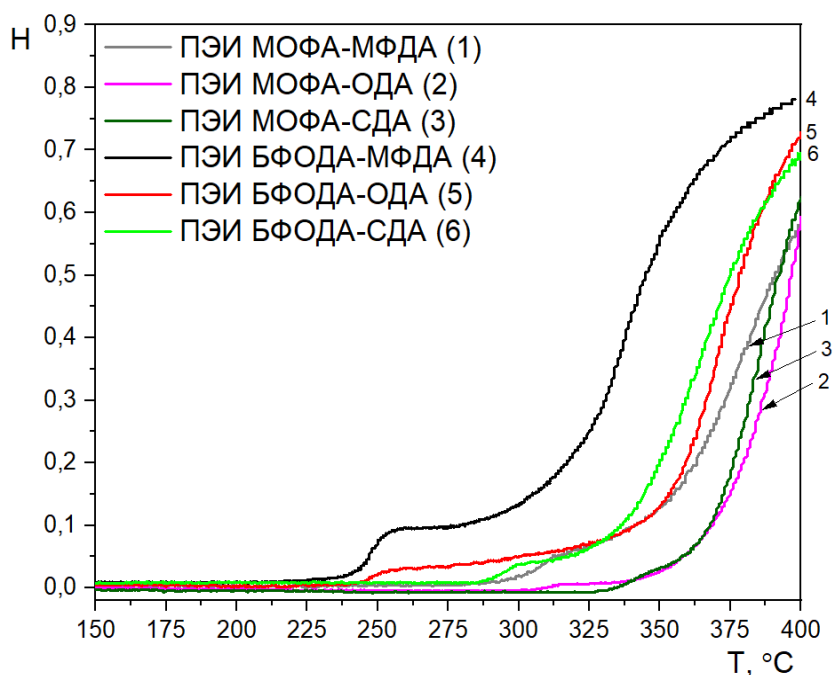


Рисунок 2. Термограммы ТМА для ПЭИ на основе МОФА/БФОДА и различных диаминов

Кроме того, были исследованы молекулярно-массовые характеристики и механические свойства полученных полимеров. Данные материалы могут быть перспективными в области газоразделения и эксплуатироваться при температурах до 200°C.

Работа выполнена с использованием приборной базы Центра коллективного пользования ИСПМ РАН.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, номер темы FFSM-2024-0005.

Литература:

1. Orlova A.M., Tsegelskaya A.Yu., Kuznetsov A.A. // Polymer. 2022. V. 256, №125258, P.1-11.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИСУЛЬФОНОВЫХ ПОЛОВОЛОКОННЫХ МЕМБРАН ДЛЯ ГЕМОДИАЛИЗА

¹Д.С. Лопатин, ¹А.О. Панаэтов, ²А.А. Салагина, ²А.Э. Козмай, ³В.А. Безверхов,

¹И.В. Диденко, ¹Д.Т. Тебиев, ³И.В. Ворошилов

¹ООО “Новая Сервисная Компания”, станция Динская, Россия

²ФГБОУ ВО Кубанский Государственный Университет, Краснодар, Россия

³ООО “Краснодарский Компрессорный Завод”, станция Динская, Россия

Наша команда провела исследования с целью разработки конкурентоспособных полисульфоновых мембран из полого волокна для гемодиализа методом фазового разделения, индуцированного нерастворителем (NIPS). Были приняты во внимание следующие факторы, влияющие на физико-химические параметры полого волокна: вязкость формовочного раствора, конструкция и геометрические параметры фильеры, скорость экструзии полимерного раствора, состав и температура рабочей жидкости, тип внешнего коагулянта, длина воздушного зазора, коэффициент вытяжки [1].

Раствор полимера готовили путем растворения гранул полисульфона в N-метил-2-пирролидоне (NMP) с последующей вакуумной дегазацией. В качестве рабочей жидкости (внутреннего коагулянта) использовали смесь дистиллированной воды и NMP. В этом исследовании использовался сухо-мокрый способ прядения с инверсией фаз (рис. 1).

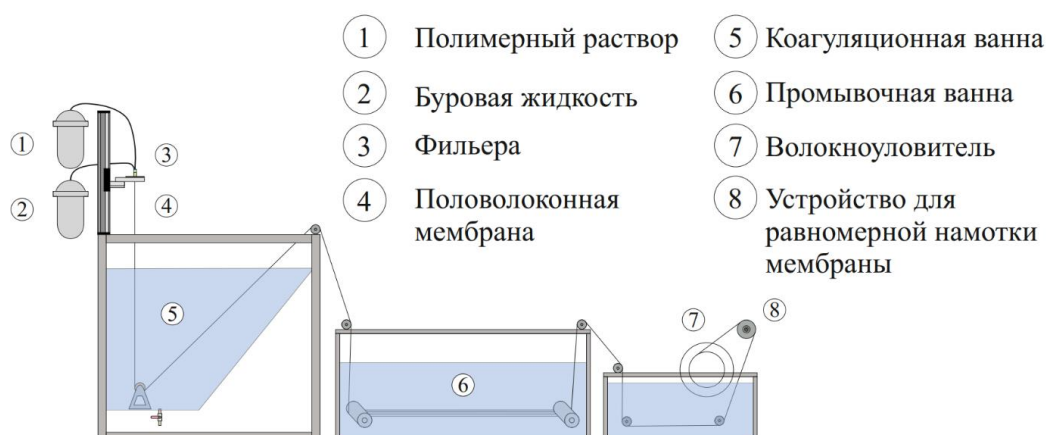


Рисунок 1. Схема установки для получения полволоконных мембран

Мембрана из полого волокна изготавливается путем выдавливания раствора полимера через внешний канал коаксиальной (двухканальной) фильеры (3), в то время как буровая жидкость одновременно подается через внутренний канал.

Формирующаяся мембрана сначала проходит через область воздушного зазора, где на внутренней поверхности полого волокна происходит первоначальная фазовая инверсия. Затем волокно поступает в коагуляционную ванну, где достигается полное формирование мембраны за счет более интенсивного процесса фазовой инверсии. После отверждения мембраны в коагуляционной ванне остаточный растворитель извлекается погружением в большой объем коагулянта (воды) в промывочной ванне (6), при этом волокно транспортируется с помощью роликовой системы. Наконец, промытое волокно собирается в волоконноуловитель, содержащий катушку с фланцем.

Изготовленная мембрана из полого волокна имела внутренний диаметр 299,47 мкм и толщину стенки 40,60 мкм. Морфология мембраны была охарактеризована с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), репрезентативные микрофотографии показаны на рисунке 2.

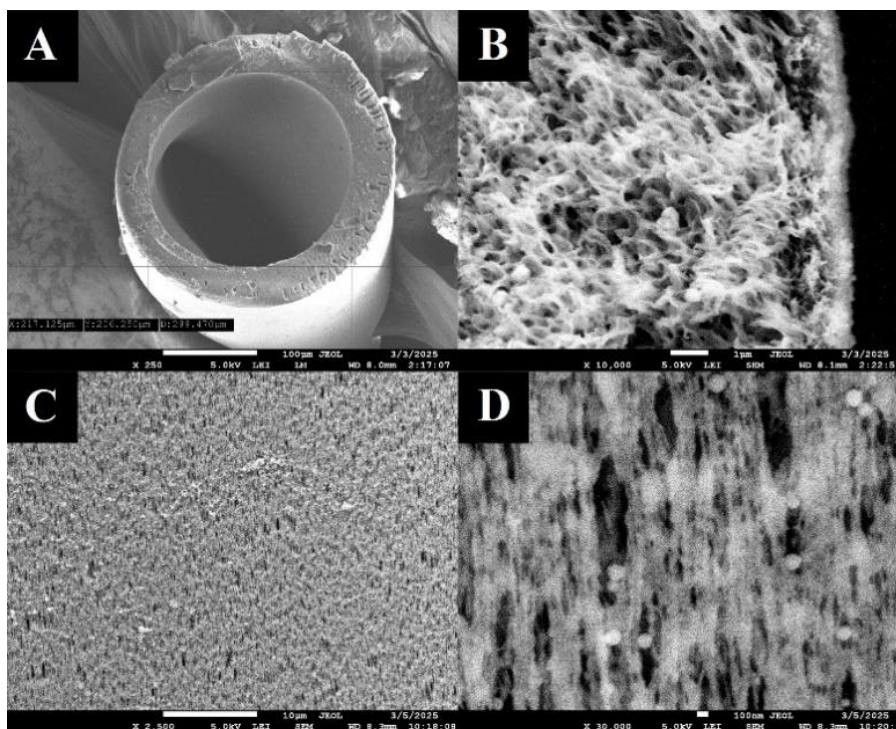


Рисунок 2. СЭМ-микрофотографии изготовленной мембраны: (А) поперечное сечение волокна, (В) стенка волокна, (С-Д) внутренняя поверхность волокна

В соответствии с математической моделью [2] был проведен прогностический анализ *in silico* для определения ключевых параметров и эксплуатационных характеристик диализатора на основе данных о мембране из полого волокна. Расчеты

проводились при следующих параметрах: эффективная длина волокна = 25,0 см; количество полых волокон = 11 000; доля пор = 0,6. Результаты представлены в табл.1.

Таблица 1. Расчетные параметры диализатора

Параметр	Значение
Клиренс мочевины, мл/мин	84.8
Клиренс креатинина, мл/мин	64.7
Клиренс фосфатов, мл/мин	56.1
Эффективная площадь поверхности мембраны, м	2.6
Объем вводимой крови, мл	193.7
Диаметр корпуса диализатора, см	4.4
Коэффициент извилистости пор	0.015

Разработанная мембрана из полого волокна обладает удовлетворительными морфологическими характеристиками. Был сделан вывод, что увеличение пористости мембраны позволит повысить эффективность удаления растворенных веществ.

Данное исследование было проведено в рамках Соглашения № 70-2022-000681 с Агентством технического развития от 21 сентября 2022 года о грантовом финансировании, а также при финансовой поддержке Кубанского научного фонда, грант № МФИ-П-20.1/48.

Литература:

1. Matveev D.N., Anokhina T.S., Volkov V.V., Borisov I.L., Volkov A.V. // Membranes and Membrane Technologies. 2023. V. 5 (Suppl 1). P. S1–S21.
2. Kozmai A.E., Porozhnyy M.V., Gil V.V., Butylskii D.Yu., Lopatin D.S., Rodichenko A.V., Voroshilov I.V., Mareev A.A., Nikonenko V.V. // Polymers. 2024. V. 16. 3491. <https://doi.org/10.3390/polym16243491>

АНИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ФТОРИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧЕННЫЕ РАДИАЦИОННОЙ ПРИВИВКОЙ, ДЛЯ ТЕХНОЛОГИЙ ИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ И ЭНЕРГЕТИКИ

К.А. Бондаренко^{1,2}, А.Д. Манин¹, П.А. Юрова¹, И.А. Стенина¹, А.Б. Ярославцев¹

¹*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия*

²*Факультет химии, ВШЭ, Москва, Россия*

Современные задачи в области энергетики, водоочистки и ресурсосберегающих технологий требуют разработки новых эффективных мембранных материалов [1]. Основными предъявляемыми к ним требованиями являются высокая ионная проводимость, селективность, механическая прочность, а также технологическая совместимость. При этом получение анионообменных мембран методом радиационно-прививочной полимеризации с последующим аминированием является одним из важнейших направлений в разработке материалов с управляемыми физико-химическими и транспортными свойствами [2]. Такой подход позволяет функционализировать инертные, например, фторсодержащие полимерные основы, формируя стабильные структуры с высокой плотностью ионных групп, и обеспечивает вариативность в выборе функционального состава и, следовательно, возможность настройки свойств мембран под конкретные задачи.

В данной работе исследуемые мембраны были получены методом радиационно-прививочной полимеризации на основе фторированных гамма-облученных пленок политетрафторэтилена (ЭТФЭ) и поливинилиденфторида (ПВДФ). Для введения четвертичных аммониевых групп в структуру мембран были использованы триметиламин, N-метилпиперидин и N-метилпирролидин. Ряд образцов также был получен со сшивкой путем варьирования концентрации дивинилбензола в эмульсии для изменения степени прививки и транспортных характеристик мембран. Протекание реакций радиационно-прививочной полимеризации и аминирования контролировали методами ИК-спектроскопии в режиме НПВО и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии поперечных срезов мембран. Определены их влагопоглощение и ионообменная емкость в зависимости от степени прививки и степени сшивки. Методом импедансной спектроскопии были получены температурные зависимости ионной проводимости мембран в различных ионных формах и, исходя из величины

мембранного потенциала, были рассчитаны числа переноса анионов. Исследованы механические свойства полученных мембран. Разработанные анионообменные мембранные материалы были использованы в модельных экспериментах по обессоливанию многокомпонентных смесей электролитов хлорид-сульфат, нитрат-сульфат и нитрат-хлорид методом электродиализа. Было показано, что привитые мембраны на пленках ETFE более селективны по отношению к Cl^- , чем к сульфат-ионам, и активнее транспортирует NO_3^- , чем SO_4^{2-} , со значениями $P(\text{Cl}^-/\text{SO}_4^{2-})$ и $P(\text{NO}_3^- / \text{SO}_4^{2-})$ равными 1,44 и 1,45, соответственно. При этом мембраны, полученные на PVDF, характеризуются еще большей селективностью к нитрат-ионам со значениями $P(\text{NO}_3^- / \text{SO}_4^{2-}) = 1,84$.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 25-63-00033, <https://rscf.ru/project/25-63-00033>.

Литература:

1. Zou D., Nunes S.P., Vankelecom I.F., Figoli A., Lee Y.M. // Green Chem. 2021. V. 23. P. 9815–9843.
2. Biancolli A.L., Bsoul-Haj S., Douglin J.C., Barbosa A.S., de Sousa R.R. Jr., Rodrigues O. Jr., Lanfredi A.J., Dekel D.R., Santiago E.I. // J. Membrane Sci. 2022. V. 641. P. 119879.

СШИВКА ПТМСП ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ АМИНАМИ КАК СПОСОБ СТАБИЛИЗАЦИИ МЕМБРАННЫХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛА

А.А. Коссов, В.Е. Рыжих, Э.Ю. Султанов, Г.Н. Бондаренко, С.М. Матсон

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

Особенности химического строения 1,2-дизамещенных полиацетиленов, в частности, поли(1-триметилсилилпропина-1) [ПТМСП] и его аналогов – наличие жесткой, содержащей чередующиеся С=С связи полимерной цепи, экранированной объемными заместителями, обуславливают их рекордно высокие параметры газо- и паро-переноса, что делает их потенциально привлекательными материалами для различных процессов мембранного разделения. Однако использованию этих полимеров в реальных мембранных процессах препятствует прежде всего недостаточная устойчивость ко многим органическим веществам, в том числе к высшим углеводородам, пары которых содержатся в природном и попутном нефтяном газе, а также их склонность к физическому старению, вызванному релаксацией макроцепей, что приводит к снижению или полной потере мембранных характеристик материала со временем. Одним из возможных способов стабилизации ПТМСП может являться создание сшитой структуры с использованием реакций нуклеофильного замещения у насыщенного атома углерода. В частности, известно, что эффективными сшивающими агентами для полимерных мембран могут являться алифатические и ароматические амины различного строения [1,2]. Нами был разработан двухстадийный метод сшивки ПТМСП путем радикального бромирования N-бромсукцинимидом (NBS) и последующей реакцией сшивания с участием реакционноспособных связей С-Br под действием полифункциональных аминов различного строения. Для проведения реакции сшивания использовались сшивающие агенты двух разных типов: 1) разветвленный полимер, содержащий аминогруппы – полиэтиленимин (ПЭИ), 2) бифункциональный ароматический амин – *пара*-ксилилендиамин (*n*-КДА). Сшивание под действием ПЭИ требует термообработки (90°C). По результатам ИК-спектроскопии смесь бром-содержащего ПТМСП-Br с ПЭИ при комнатной температуре не обнаруживает признаков образования сшивок, что позволяет изготавливать гомогенные полимерные мембраны и осуществлять процесс сшивания в контролируемых условиях при нагревании. Степень сшивки полученных полимеров

можно регулировать, варьируя содержание брома в образце, концентрацию сшивающего агента – ПЭИ, а также время термообработки.

В результате термообработки пленки практически полностью утрачивают растворимость в органических растворителях. Методом ИК-спектроскопии было установлено наличие в структуре сшитого ПТМСП НН-связей на фоне уменьшения общего содержания брома в полимере, причем наблюдается выраженная зависимость относительного падения содержания брома, а также количества гель-фракции в образце по мере увеличения продолжительности термообработки.

В образце ПТМСП-Br с ПЭИ (10 масс.%) после прогрева при 90°C в течение 100 мин. содержание брома снизилось с 21 до 14 масс. %, а содержание гель-фракции составило 95%. Это доказывает протекание реакции сшивания с участием связей C-Br в структуре полимера и аминогрупп ПЭИ.

Реакция сшивания под действием ароматического диамина *n*-КДА протекает в гетерогенных условиях при обработке пленок бромированного ПТМСП 0,25 М спиртовым раствором диамина при комнатной температуре. В течение 1 – 3 часов обработки пленка становится нерастворимой в классических растворителях, характерных для Br-содержащего ПТМСП. По результатам ИК-спектроскопии в полученных образцах наблюдаются фрагменты *n*-КДА (полосы *para*-замещенного бензольного кольца и НН-связей), а также полосы амидных групп при некотором снижении содержания брома, что также свидетельствует о процессе сшивания при участии C-Br-связей и аминогрупп. Все сшитые пленки сохраняют высокий уровень проницаемости, характерный для 1,2-дизамещенных полиацетиленов, и селективность в пользу *n*-бутана при разделении углеводородной смеси *n*-бутан – метан, моделирующей состав природного газа (α C₄H₁₀/CH₄ ~ 15 – 20). По результатам ТГА сшитые образцы ПТМСП превосходят не сшитый бромсодержащий полимер по термоокислительной стабильности.

Устойчивость полученных сшитых пленок к органическим растворителям в сочетании с высокими коэффициентами проницаемости и селективностью выделения конденсируемых углеводородов из углеводородсодержащих смесей позволяет рассматривать их в качестве перспективных мембранных материалов, например, для

кондиционирования природного газа или выделения углеводородов C_{3+} из попутного нефтяного газа.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

Литература:

1. Cao C, Chung T-S, Liu Y, Wang R, Pramoda KP. // J. Membr. Sci., 2003, V. 216, P. 257-268.
2. Qiao X, Chung T-S. // AIChE J., 2006, V. 52, P. 3462-3472.

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ФИЛЬТРАЦИИ ПРОМЫШЛЕННОГО АЛКАНОЛАМИНОВОГО АБСОРБЕНТА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИХ ЭЛЕКТРОМЕМБРАННОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ

Грушевенко Е.А., Сафронов П.А., Петрова И.В., Баженов С.Д.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук, Россия, Москва

Традиционной технологией выделения кислых газов является абсорбция водными растворами алканоламинов. При длительной эксплуатации абсорбентов наблюдается термоокислительная деструкция. Продукты деградации термостабильны и имеют ионную природу. Их накопление приводит к существенным эксплуатационным проблемам. Одним из перспективных подходов к регенерации алканоламиновых абсорбентов является комбинация мембранной фильтрации и электродиализа.

В качестве исследуемых водных растворов алканоламинов были взяты реальные промышленные абсорбенты: 18 % мас. водный раствор МЭА, 54 % мас. водный раствор МДЭА, 23 % мас. водный раствор ДЭА, 39 % мас. водный раствор МДЭА и 24 % мас. водный раствор МЭА.

Предварительную фильтрацию абсорбционных растворов проводили через коммерческие фильтрационные мембраны: микрофильтрационная МФФК-1 (ЗАО «НТЦ Владипор») и ультрафильтрационная УФФК (ЗАО «НТЦ Владипор»). (vladipor.ru).

Для проведения электродиализа применяли гетерогенные ионообменные мембраны производства ООО «ИП Щекиноазот». (n-azot.ru).

Впервые проведено исследование влияния размера пор мембраны предварительной фильтрации алканоламинового абсорбента на эффективность электродиализного выделения термостабильных солей.

Показано, что подача нефльтрованного раствора напрямую в электродиализатор приводит к стремительному засорению ионообменных мембран. Наличие частиц размером от 500 нм до 270 нм (фильтрация на УФФК) в растворе алканоламиновых абсорбентов может приводить к постепенному росту сопротивления электродиализного аппарата и снижению выхода ТСС по току. В этой связи

предварительная фильтрация растворов оказывает значимое влияние на эффективность дальнейшего процесса электродиализной регенерации абсорбента.

Комбинация биполярного электродиализа и предварительной фильтрации позволяет дополнительно увеличить степень извлечения ТСС, а также снизить потери абсорбента в концентрат. Снижение потерь абсорбента связано с отсутствием переноса алканоламина через катиообменную мембрану в виде ТСС, поскольку в случае биполярного электродиализа образование противоионов в камерах обессоливания и концентрирования обеспечивается за счет диссоциации воды.

Экспериментально показано, что снижение размера пор от микрофильтрационной до ультрафильтрационной мембраны позволяет увеличить степень извлечения термостабильных солей 55% до 60% в случае классического электродиализа и до 87% в случае биполярного электродиализа.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН (Извлечение и утилизация диоксида углерода).

РЕГУЛИРОВАНИЕ ГАЗОТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТОВ ПОЛИЛАКТИД/ПОЛИФЕНИЛЕНОКСИД

А.Ю.Пулялина¹, А.Е.Мухин¹, И.И.Файков¹, И.С.Курындин², Г.А.Полоцкая²

¹ *ФГБОУ Санкт-Петербургский Государственный Университет, Институт Химии, Санкт-Петербург, Россия*

² *Филиал НИЦ «Курчатовский институт» – Петербургский институт ядерной физики – Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург, Россия*

Для достижения целей перспективного и устойчивого развития экологически чистые полимеры активно привлекаются для исследований в различных областях науки и техники. Особый интерес представляет полилактид (ПЛА), его производство составляет 10.3 % из всех коммерчески доступных биополимеров. Однако особенности молекулярной структуры ПЛА - относительно жесткая основная цепь с небольшими боковыми метильными группами придают ему хрупкость и низкую ударную вязкость, а кристалличность ПЛА приводит к относительно низкой газопроницаемости.

В настоящей работе для улучшения диффузионных свойств ПЛА был создан новый композит ПЛА с включением поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксида) (ПФО), который известен, как один из наиболее газопроницаемых стеклообразных полимеров, однако относительно низкая селективность ограничивает применение ПФО в газоразделении. Композиты ПЛА/ПФО с различным соотношением компонентов были получены в растворе хлороформа и использованы для приготовления тонкоплёночных мембран. Установлено, что мембраны ПЛА/ПФО имеют более низкую плотность и повышенный свободный объем, по сравнению с ПЛА мембраной.

Транспортные свойства мембран были изучены путем определения проницаемости молекул газов N₂, He, O₂, CO₂, через пленки из ПЛА/ПФО композитов в широком диапазоне соотношений компонентов от 90/10 до 10/90 (масс.%). Для всех образцов при увеличении концентрации ПФО значительно увеличивается проницаемость всех исследуемых газов. Причём, если проницаемость малых молекул не увеличивается в 6.5 раз, то проницаемость крупных молекул N₂ увеличивается в 10 раз. При увеличении концентрации ПФО, селективность разделения пар газов O₂/N₂ и CO₂/N₂ изменяется незначительно. Таким образом, при формировании композита из ПЛА и ПФО индивидуальные свойства исходных полимеров улучшаются, в частности,

увеличивается проницаемость газов через ПЛА и повышается селективность ПФО при разделении газов. Установлено, что оптимальный композит содержит 70 масс.% ПЛА и 30 масс.% ПФО; в этом композите проницаемости N_2 , O_2 и CO_2 увеличиваются в два раза по сравнению с мембраной ПЛА, а селективность разделения исследуемых газовых пар практически не меняется.

Установлено, что композиты ПЛА/ПФО являются термически стабильными, а температура начала деградации значительно превышает температуру плавления PLA; таким образом, изделия из композитов ПЛА/ПФО могут использоваться при повышенных температурах. Все полученные пленки ПЛА/ПФО имеют хорошую прочность на разрыв, высокую жесткость и достаточную эластичность, что обеспечивает технологичность при сборке мембранных модулей, а также в других применениях, например, в качестве упаковочных пленок.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания по теме № 124013000728-0.

ВЛИЯНИЕ ТИПА ХИМИЧЕСКОЙ СШИВКИ ПОЛИДЕЦИЛМЕТИЛСИЛОКСАНА НА СОРБЦИЮ И ПРОНИЦАЕМОСТЬ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

П.О. Токарев, С.Е. Соколов, В.Г. Грудковская, Ю.И. Матвеева, А.А. Козлова,

М.Г. Шалыгин, Е.А. Грушевенко

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва, Россия

Рекуперация легколетучих органических соединений (ЛОС) представляется важной задачей как с точки зрения экологии, так и рационального использования ресурсов. Возврат органических веществ в производственный цикл позволяет снизить экологическую нагрузку от деятельности химических и нефтехимических производств, систем хранения и транспортировки нефти и нефтепродуктов и тд. Мембранная рекуперация органических паров является конкурентоспособной разделительной технологией, поскольку позволяет проводить разделение в отсутствии дополнительного нагрева/охлаждения, компримирования и является непрерывным разделительным процессом. Разработка оптимальных с точки зрения проницаемости и селективности мембран актуальная задача. В данной работе впервые проведено исследование сорбции и проницаемости летучих органических соединений (изооктан, октан, толуол, буталацетат) в высокоселективном мембранном материале – полидецилметилсилоксане (С10). Рассмотрено влияние типа сшивающего агента на сорбционные и транспортные свойства полимера.

Согласно методике [1], были синтезированы образцы С10, химически сшитые 1,7-октадиеном (OD), винилтерминированным полидиметилсилоксаном с молекулярной массой 25000 г/моль (Sil25) и их комбинацией (Sil25-OD) (Схема).

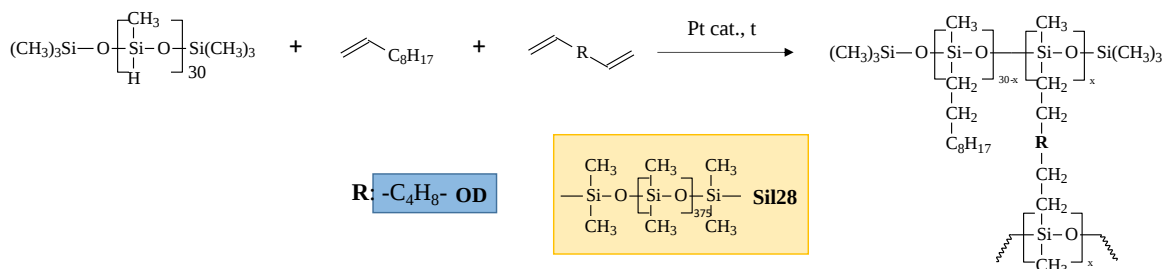


Схема. Схема полимераналогичного превращения полиметилгидросилоксана в сшитый полидецилметилсилоксан (С10)

Изотермы сорбции паров ЛОС в полимерных пленках были измерены методом спектроскопической эллипсометрии с использованием оптической ячейки [2]. На рис. 1 изображены изотермы сорбции ЛОС в полимерных пленках, представленные в виде зависимости объемной доли сорбата от активности ЛОС в газовой фазе $\phi(a)$.

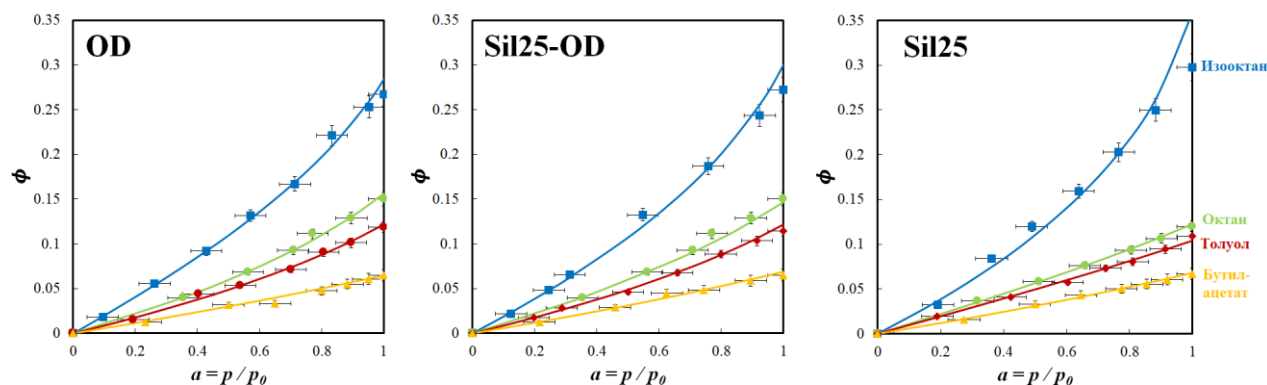


Рисунок 1. Изотермы сорбции паров ЛОС в образцах OD, Sil25-OD и Sil25 (25°C).

Как видно из рис. 1, наибольшая сорбция наблюдается в присутствии насыщенных паров изооктана ($\phi = 0.27 - 0.30$), далее идут октан ($0.12 - 0.15$), толуол ($0.11 - 0.12$) и бутилацетат ($0.06 - 0.07$). Изотермы сорбции ЛОС были аппроксимированы уравнением Флори-Хаггинса с параметром взаимодействия χ , линейно зависящим от объемной доли сорбата: $\chi(\phi) = \chi_0 + \chi_1 \phi$.

Параметр χ_0 растет в ряду изооктан < октан < толуол < бутилацетат: схожий порядок растворителей наблюдался ранее для параметра взаимодействия Флори-Хаггинса в образцах сшитого полидиметилсилоксана (ПДМС). Наименьшие параметры взаимодействия χ_0 оказываются характерны для образца Sil25, а наибольшие – для образца OD. Это может быть обусловлено присутствием в образце Sil25 ПДМС, для которого характерны большая по сравнению с полидецилметилсилоксаном сорбция и набухание в присутствии органических паров [3].

Проницаемость компонентов ЛОС в бинарной смеси ЛОС/азот растет в ряду октан > бутилацетат > толуол > изооктан, что не коррелирует с данными по набуханию полимерных пленок. Такое поведение коэффициентов проницаемости объясняется вкладом диффузионной составляющей. О существенном вкладе диффузии в разделение ЛОС можно судить, исходя из сравнения проницаемости линейного октана и разветвлённого изооктана. Несмотря на то, что для паров изооктана наблюдается

большая сорбция (рис. 1), коэффициент проницаемости октана оказывается в 3 раза больше коэффициента проницаемости изооктана.

Таблица 1. Коэффициенты проницаемости модельных ЛОС и селективности ЛОС/N₂ в образцах OD, Sil25-OD и Sil25.

	Р, Баррер				$\alpha(\text{ЛОС}/\text{N}_2)$			
	Октан	Бутилацетат	Толуол	Изооктан	Октан	Бутилацетат	Толуол	Изооктан
OD	57 200	49 500	57 200	17 000	1820	1570	1820	540
Sil25-OD	109 300	100 400	105 400	36 000	1020	940	1110	410
Sil25	77 700	73 600	70 700	25 900	1220	1160	1110	410

Наибольшую селективность разделения ЛОС/N₂ демонстрирует образец OD, а наименьшую – Sil25-OD. Что интересно, данный образец характеризуется наибольшими коэффициентами паропроницаемости. По-видимому, применение комбинированного типа сшивки приводит к разупорядочению боковых децильных групп и приводит к росту диффузии азота при набухании полимерного образца.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-79-10265, <https://rscf.ru/project/23-79-10265/>)

Литература:

3. Grushevenko E., Rokhmanka T., Sokolov S., Basko A., Borisov I., Pochivalov K., Volkov A. // *Polymers*. 2023. V. 15. P. 4436.
4. Ogieglo W., Wormeester H., Eichhorn K.J., Wessling M., Benes N.E. // *Prog. Polym. Sci.* 2015. V. 42. P. 42-78.
5. Соколов С.Е., Смирнова С., Рохманка Т.С., Грушевенко Е.А. // *Инженерно-физический журнал*. 2024. Т. 97. С. 1619.

ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФОНОВЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ СО ИЗ СМЕСИ ПРОДУКТОВ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ CO₂

А.Ю.Раева¹, Т.С.Анохина¹, Е.А.Грушевенко^{1,2}, А.В.Волков¹, С.Ю.Хаширова^{1,3},

С.Д.Баженов¹, И.Л.Борисов¹

¹*Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва, Россия*

²*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Россия*

³*Кабардино-Балкарский Государственный Университет им. Х.М.Бербекова, Нальчик, Россия*

Монооксид углерода (СО) – ценный газ, применяемый в пищевой [1], медицинской [2] и химической отраслях, а также в металлургии для восстановления металлов [3]. Одним из источников СО служат продукты разложения диоксида углерода (CO₂) в неравновесной плазме. Данный процесс требует облагораживания получаемой газовой смеси за счет отделения непревращённых молекул CO₂ от продуктов реакции (кислорода и монооксида углерода). Одним из возможных методов облагораживания является мембранное газоразделение, перспективность которого определяется значительными преимуществами по сравнению с традиционными методами разделения. Основными требованиями к мембранным материалам являются их стабильность в условиях разделительного процесса, высокая проницаемость и селективность. В исследованиях СО часто заменяют азотом из-за их схожих физических свойств [4], однако СО не является инертным газом и может приводить к пластификации материала мембраны. В связи с этим актуальной задачей является подбор стабильного в среде СО полимерного материала с хорошей селективностью в отношении кислорода и диоксида углерода. Полифениленсульфон (ПФСФ), относящийся к ряду полиариленсульфонов, является перспективным мембранообразующим материалом в различных процессах мембранной технологии. Разработка газоразделительных мембран на основе ПФСФ является актуальной и амбициозной задачей.

В данном исследовании для получения сплошных пленок для исследования газоразделительных характеристик материалов были использованы коммерческие марки полимеров ПФСФ и ПСФ как материал сравнения (BASF). Сплошные пленки из

ПСФ получали из 4 масс. % раствора полимера в хлороформе. Раствор выливали в цилиндр из нержавеющей стали с гладкой плоской целлофановой подложкой. Цилиндр помещали на специальный выровненный столик. Формование сплошных пленок происходило при постепенном удалении растворителя при комнатной температуре в течение 24 ч. Затем пленку помещали в сушильный шкаф, поднимая температуру выше температуры стеклования (210 °С) со скоростью 50°/час, и выдерживали в таких условиях в течение суток. Пленки из ПФСФ получали из раствора в N-метилпирролидоне (НМП). Раствор с помощью ракля наносили на стеклянную подложку, затем помещали в сушильный шкаф на 2 недели при температуре 50 °С. Затем проводили термическую обработку, идентичную ПСФ, при температуре 240 °С. Эксперименты по определению газотранспортных свойств сплошных пленок из ПФСФ и ПСФ были выполнены на установке “HZG G&V Permeability Test Unit”.

Таблица 1. Газоразделительные свойства сплошных пленок из ПФСФ и ПСФ

Материал	Коэффициент проницаемости, Баррер				Идеальная селективность α			
	N ₂	CO ₂	CO	O ₂	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /O ₂	CO ₂ /CO	O ₂ /CO
ПФСФ	0.29	8.8	0.52	1.68	30.3	5.2	16.9	3.2
ПСФ	0.31	8.8	0.55	1.74	28.4	5.1	16.0	3.2

В таблице 1 представлены газотранспортные свойства полученных сплошных пленок из ПФСФ и ПСФ. Из таблицы 1 видно, что пленки из представленных материалов имеют близкие значения коэффициентов проницаемости для всех представленных газов (N₂, CO₂, CO и O₂). В случае пленки из ПФСФ коэффициенты проницаемости для газов CO₂, N₂ и O₂ составили 8,8, 0,29 и 1,68 Баррер, соответственно. Коэффициенты проницаемости для CO₂, N₂ и O₂ сплошной пленки из ПСФ составили 8,8, 0,31 и 1,74 Баррер, соответственно. Полученные результаты согласуются с ранее опубликованными данными [5, 6]. Проницаемость CO ПСФ мембран производства Union Carbide (Sulfone 47) была измерена в работе [7] и составила 0,37 Баррер. Коэффициенты проницаемости CO плотных пленок ПФСФ и ПСФ, полученные в данной работе, составили 0,52 и 0,55 Баррер, соответственно.

В сочетании с термической стабильностью и высокой механической прочностью ПФСФ имеет большие перспективы в мембранных процессах газоразделения. Сплошная пленка из ПФСФ демонстрирует удовлетворительные газоразделительные

характеристики и может быть использована для разделения газовой смеси плазмохимического разложения CO_2 . Преимущественно через мембрану проникает CO_2 , что при организации каскада мембранных модулей позволит на первой ступени организовать частичный возврат непрореагировавшего CO_2 в процесс его плазмохимического разложения. Селективность по паре газов O_2/CO позволит на второй ступени концентрировать кислород в потоке пермеата (прошедший через мембрану поток) и CO в потоке ретентата (непрошедший через мембрану поток).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации за счет средств Соглашения о предоставлении гранта из федерального бюджета на реализацию крупных научных проектов по приоритетным направлениям развития науки и техники № 075-15-2024-547 от 24 апреля 2024 года.

Литература:

1. *Cornforth D.P., Hunt M.C.* Low-oxygen packaging of fresh meat with carbon monoxide: Meat quality, microbiology, and safety, AMSA white paper series. 2008.
2. *Ling K., Men F., Wang W.C., Zhou Y.Q., Zhang H.W., Ye D.W.* // J. Med. Chem. 2017. V. 61. № 7. P. 2611–2635.
3. *Pickles C.A., Elliott R.* // Miner. Process. Extr. Metall. 2015. V. 124. № 4. P. 208–216.
4. *Ma X., Albertsma J., Gabriels D., Horst R., Polat S., Snoeks C., van der Veen M.A.* // Chem. Soc. Rev. 2023. V. 52. № 11. P. 3741–3777.
5. *Naderi A., Yong W. F., Xiao Y., Chung T. S., Weber M., Maletzko C.* // Polymer. 2018. V. 135. P. 76-84.
6. *Aguilar-Vega M., Paul D. R.* // J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 1993. V. 31. №. 11. P. 1599-1610.
7. *McCandless F. P.* // Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 1972. V. 11. №. 4. P. 470-478.

ПЕРВАПОРАЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ФЕНОЛА ИЗ ВОДНЫХ СРЕД: ПЕРСПЕКТИВА ПРИМЕНЕНИЯ МЕМБРАН ИЗ ПОЛИАЛКИЛМЕТИЛСИЛОКСАНОВ

Т.Н. Рохманка¹, Е.А. Грушевенко¹, Д.Л. Пак¹, С.Д. Баженов¹, И.Л. Борисов^{1,2}

¹*Институт Нефтехимического Синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия*

²*ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия*

Фенол и его производные, широко применяемые в промышленности, представляют серьезную экологическую угрозу из-за их токсичности даже при низких концентрациях. [1]. Учитывая серьезную угрозу, которую представляют данные соединения в промышленных сточных водах, необходимо разработать эффективные средства их нейтрализации. Традиционные методы очистки сточных вод от фенольных соединений (дистилляция, адсорбция, экстракция) неэффективны с технико-экономической точки зрения [2]. Альтернативой являются мембранные технологии, широко используемые в промышленных процессах для выделения токсичных загрязняющих веществ, таких как тяжелые металлы, фенольные соединения, красители и др. Основными преимуществами этих методов являются экологичность, простота и компактность установок, относительно низкое потребление энергии. Наибольшую перспективу для процесса выделения фенольных соединений из водных сред представляет первапорация. Для выделения фенола используют гидрофобные мембраны, к примеру на основе полиорганосилоксанов, поскольку они обладают избирательной проницаемостью в отношении органических соединений [3]. В данной работе представлено исследование влияния бокового заместителя в полиорганосилоксане на эффективность первапорационного выделения фенола из воды.

Формовочный раствор и мембраны на основе полисилоксанов с различными боковыми группами (полигексилметилсилоксан (ПГекМС), полигептилметилсилоксан (ПГепМС), полиоктилметилсилоксан (ПОМС) и полидецилметилсилоксан (ПДецМС)) получали по методике, предложенной в работе [4]. Композиционные мембраны получали с использованием микропористой подложки МФФК-1 (НТЦ «Владипор») методом касания. Мембраны с селективным слоем из ПГекМС, ПГепМС, ПОМС и ПДецМС были обозначены как М-ПГекМС, М-ПГепМС, М-ПОМС и М-ПДецМС,

соответственно. В качестве образца сравнения был выбран образец композиционной мембраны МДК-3 (НТЦ «Владипор»). Коэффициент распределения фенола из водного раствора в пленках полиорганосилоксанов определяли аналогично [5]. Транспортные и разделительные характеристики полученных мембран определяли с помощью первапорационного разделения смеси фенол/вода (4/96% мас.) при 30°C. Детальное описание установки и эксперимента представлено в работе [6].

Полученные значения коэффициентов распределения фенола в пленках полиорганосилоксанов представлены на рисунке 1.

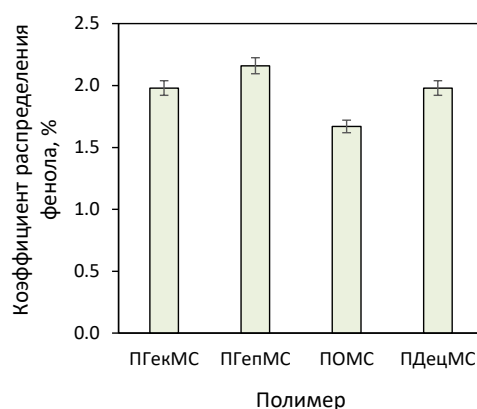


Рисунок 1. Коэффициенты распределения фенола в пленках полимеров

Из рисунка 1 видно, что с увеличением длины бокового алкильного заместителя с 6 до 7 атомов С наблюдается рост коэффициента распределения фенола с 1.98 до 2.16%. Такой эффект может быть связан со структурными особенностями – в гептильной группе нечетное число атомов углерода. Дальнейшее удлинение бокового заместителя до 8 атомов углерода приводит к снижению величины коэффициента растворимости фенола на 23%. Вероятно, введение 1-октена приводит не только к увеличению свободного объема [7], но и к снижению полярности полимерной матрицы [8]. Это приводит к уменьшению растворимости фенола, несмотря на увеличение доступности свободного объема. Коэффициент распределения фенола образца ПДецМС соответствует значению для ПГекМС, что вызвано снижением величины свободного объема данного полимера [7].

В таблице 1 представлены величины потоков и факторов разделения исследуемых мембран по смеси фенол/вода. Как можно видеть, наибольший общий поток характерен для коммерческой мембраны МДК-3. В то же время, по сравнению с разработанными в рамках данной работы мембранами, мембрана МДК-3

характеризуется наименьшим фактором разделения фенол/вода. Стоит также отметить, что поток фенола через полученные в работе мембраны не сильно отличается от их коммерческого аналога. В то же время фактор разделения с увлечением длины углеводородного радикала боковой цепи от С6 до С10 уменьшается.

Таблица 1. Первапорационные характеристики мембран

Мембрана	Общий поток, кг/м ² ·ч	Поток фенола, кг/м ² ·ч	Фактор разделения фенол/вода
М-ПГекМС	0.192	0.057	10.81
М-ПГеПМС	0.187	0.056	10.65
М-ПОМС	0.235	0.065	8.88
М-ПДецМС	0.196	0.053	8.6
МДК-3	0.538	0.055	3.43

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации за счет средств Соглашения о предоставлении гранта из федерального бюджета на реализацию крупных научных проектов по приоритетным направлениям развития науки и техники № № 075-15-2024-646.

Литература:

1. Sun X., Wang C., Li Y., Wang W., Wei J. // Desalination. 2015. V. 355. P. 68–74.
2. Villegas L.G.C., Mashhadi N., Chen M., Mukherjee D., Taylor K.E., Biswas N. // Curr. Pollut. Rep. 2016. V. 2. P. 157-167.
3. Raza W., Lee J., Raza N., Luo Y., Kim K.H. // J. Ind. Eng. Chem. 2019. V. 71. P. 1–18.
4. Brunetti A., Zito P.F., Borisov I., Grushevenko E., Volkov V., Volkov A., Barbieri G. // Fuel Process. Technol. 2020. V. 210. P. 106550.
5. Anokhina T.S., Yushkin A.A., Budd P.M., Volkov A.V. // Sep. Purif. Technol. 2015. V. 156. P. 683-690.
6. Грушевенко Е.А., Подтынников И.А., Голубев Г.С., Волков В.В., Борисов И.Л. // Мембраны и мембранные технологии, 2018, Т. 8, С. 334-342.
7. Grushevenko E.A., Borisov I.L., Bakhtin D.S., Bondarenko G.N., Levin I.S., Volkov A.V. // React. Funct. Polym. 2019. V. 134. P. 156-165.
8. Sheima Y., Yuts Y., Frauenrath H., Opris D.M. // Macromol. 2021. V. 54. P. 5737-5749.

ОБОБЩЕННАЯ МОДЕЛЬ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТИ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ И ОСТАТОЧНЫЕ НЕЙРОННЫЕ СЕТИ КАК ИНСТРУМЕНТ ЕЕ УЛУЧШЕНИЯ

Д.А. Царев, В.Е Рыжих, Н.А. Белов, А.Ю Алентьев

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

Разработана обобщенная линейная модель для прогнозирования коэффициентов проницаемости любой системы газ–полимер на основе структурных дескрипторов полимера и свойств газа, в частности, табулированных эффективного кинетического диаметра для молекул газа и эффективного параметра потенциала Леннарда-Джонса. Такая модель позволяет существенно расширить массив экспериментальных данных для прогнозирования и применения современных методов машинного обучения.

Построение обобщенной линейной модели проводили с использованием базы данных ИНХС “Газоразделительные параметры стеклообразных полимеров” [1]. Данные по экспериментальным логарифмам коэффициентов проницаемостей газов при 35 °С для каждой из 3052 систем полимер–газ были дополнены 49 структурными дескрипторами полимера, полученными по алгоритмам, ранее использовавшимся в модели атомных вкладов [2], с помощью программы RIADA и такими свойствами газа, как эффективный параметр потенциала Леннарда-Джонса $(\epsilon/k)_{\text{eff}}$ и квадрат кинетического диаметра газа d_{eff}^2 , использованные в работе [3] для корреляций с коэффициентами растворимости и диффузии соответственно.

Для построения модели составляли переопределенную линейную систему уравнений, в каждом уравнении которой левая часть представляла собой сумму произведений числовых значений структурных дескрипторов $A_1 - A_{49}$ на соответствующие переменные $x_1 - x_{49}$ для полимера и сумму двух произведений $A_{50} \cdot x_{50}$ и $A_{51} \cdot x_{51}$, относящихся к системе полимер–газ (уравнения (1), (2)). Правая часть каждого уравнения системы представляла собой десятичный логарифм коэффициента проницаемости газа, деленный на квадрат кинетического диаметра газа, $(\log_{10} P_{35})/d_{\text{eff}}^2$. Решив эту систему уравнений, получим одновременно и параметры модели $x_1 - x_{49}$ для структурных дескрипторов, и оценку констант Теплякова–Мирса - (K_1+K_3) и K_4 (которые также являются параметрами модели).

$$\frac{\log_{10} P35}{d_{eff}^2} = \sum_{i=1}^{51} x_i A_i, \quad (1)$$

$$\frac{\log_{10} P35}{d_{eff}^2} = \left(\sum_{i=1}^{49} x_i A_i \right) + K_4 \frac{(\varepsilon/k)_{eff}}{d_{eff}^2} + \frac{(K_1 + K_3)}{d_{eff}^2}, \quad (2)$$

где $[A_1, \dots, A_{49}]$ – структурные дескрипторы; $A_{50} = \frac{(\varepsilon/k)_{eff}}{d_{eff}^2}$; $A_{51} = \frac{1}{d_{eff}^2}$; $[x_1, \dots, x_{51}]$ – переменные ($x_{50} \equiv K_4$, $x_{51} \equiv K_1 + K_3$).

На этапе построения модели x_i – это переменные. После построения модели полученные фиксированные числовые значения будем называть параметрами модели. Расчеты параметров линейной модели ($x_1 - x_{51}$) проводили с помощью программы RIADA методом многомерной линейной регрессии на основе сингулярного разложения (SVD) [4].

Нейросетевая модель структурно представляла собой остаточную трехслойную полносвязную нейронную сеть прямого распространения (52-5-4-1), содержащую 62 нейрона и 227 весов.

Результаты применения обобщенной модели и её уточнения методом машинного обучения представлены на рис. 1 (а) и (б) соответственно.

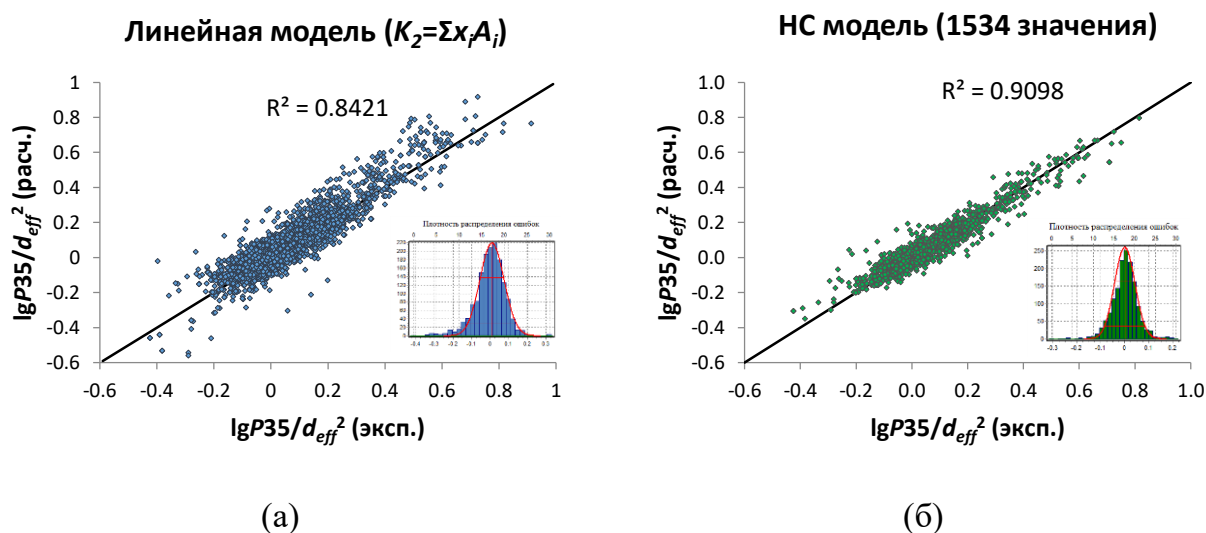


Рисунок 1. Сравнение экспериментальных и расчетных значений $\lg P35/d_{eff}^2$ для линейной ($K_2 = \sum x_i A_i$) (а) и нейросетевой (б) моделей. Единицы измерения: P35 – Баррер, d_{eff} – ангстремы

Важным результатом данной работы является создание обобщенной линейной модели для прогнозирования десятичного логарифма коэффициента проницаемости

газов и паров. Обобщенная линейная модель на вход получает простейшие структурные дескрипторы для полимера и свойства газа, а на выходе выдает десятичный логарифм коэффициента проницаемости газа при 35 °С. Также показана, возможность улучшения обобщенных линейных моделей путем введения слабой нелинейной составляющей, с помощью малых остаточных нейронных сетей. При использовании нейронных сетей для улучшения обобщенной модели (с $K_2 = \sum x_i \cdot A_i$) коэффициент детерминации возрастает с $R^2 = 0.84$ до $R^2 = 0.91$.

Литература:

1. *ИНХС РАН. База данных «Газоразделительные параметры стеклообразных полимеров»*, Информрегистр РФ, 1998, № 3585.
2. Ryzhikh V., Tsarev D., Alentiev A., Yampolskii Yu. // *Journal of Membrane Science*. 2015. Vol. 487. P. 189–198.
3. Teplyakov V., Meares P. // *Gas Separation & Purification*. Elsevier, 1990. Vol. 4, № 2. P. 66–74.
4. Уоткинс Д.С. Основы матричных вычислений. Москва: Лаборатория знаний, 2017. 664 p.

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ГАЗОТРАНСПОРТНЫХ ПАРАМЕТРОВ ЛЕСТНИЧНОГО ПОЛИ(ФЕНИЛСИЛСЕСКВИОКСАНА)

В.Е. Рыжих¹, Р.Ю. Никифоров¹, Е.В. Башкова^{1,2,3}, Т.О. Ершова^{1,2}, Е.А.Грушевенко¹,
Т.С.Анохина¹, А.А. Анисимов^{2,3}

¹*Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, Россия*

²*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия*

³*Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия*

Кремнийсодержащие полимеры могут относиться как к высокоэластическим, так и к стеклообразным полимерам. Представители таких полимеров обладают разными уровнями газопроницаемости (низко-, средне- и высокопроницаемые) и применяются для широкого спектра процессов разделения газовых смесей. Одним из интересных представителей кремнийсодержащих полимеров является стеклообразный полифенилсилсесквиоксан (ПФСС), имеющий лестничную структуру. Подобную структуру имеет высокопроницаемый полимер с внутр. микропористостью РІМ-1.

Для оценки положения исследованных образцов ПФСС среди других кремнийсодержащих полимеров для образцов пленок стеклообразного полифенилсилсесквиоксана с разной молекулярной массой (400, 600, 1000 кДа) были измерены газотранспортные параметры и получены их температурные зависимости.

Были построены зависимости $\ln D$ от эффективного диаметра диффузанта (d^2 [1]) и зависимости $\ln S$ от потенциала парного взаимодействия Леннарда-Джонса (ϵ/k [1]), которые представлены на рисунке 1.

Как видно из рисунка 1(а), зависимости $\ln D$ от d^2 для высокопроницаемых полидиметилсилоксана (ПДМС) и политриметилсилилпропина (ПТМСІ) лежат значительно выше, чем для ПВТМС и исследуемых образцов ПФСС, а также, следует отметить, что угол наклона данных зависимостей больше для всех рассмотренных стеклообразных полимеров в сравнении с углом наклона зависимости для ПДМС. Это показывает, что исследованные образцы ПФСС по уровню и характеру диффузии газов схожи со среднепроницаемым стеклообразным полимером ПВТМС.

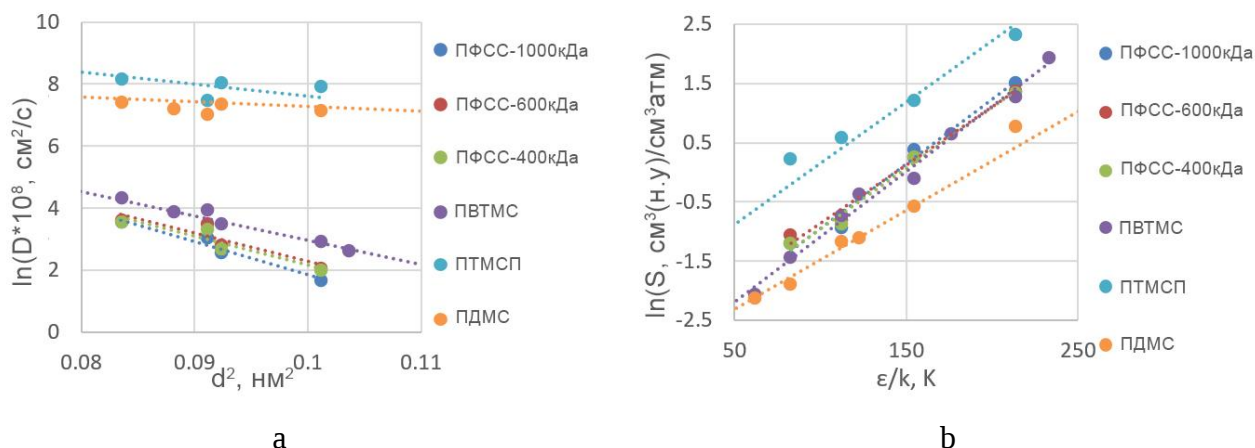


Рисунок 1. Зависимости D от d^2 (а) и S от ϵ/k (б) для ряда кремнийсодержащих полимеров: ПФСС (образцы с $M_w=400-1000$ кДа) – данная работа; ПВТМС [2]; ПТМСП [3]; ПДМС [4]

Что касается зависимостей $\ln S$ от ϵ/k , нижнюю границу и верхнюю границу на рисунке 1(б) по уровню коэффициента растворимости формируют ПДМС и ПТМСП соответственно, при этом различия между значениями коэффициентов растворимости данных двух полимеров составляют ~ 2 порядка. Исследуемые же полимеры, как и ПВТМС, занимают промежуточное положение между данными двумя полимерами. Таким образом, и в отношении уровня и поведения коэффициентов растворимости исследуемые образцы схожи с ПВТМС.

Данные наблюдения позволяют уверенно заявить, что полифенилсилсесквиоксан, будучи стеклообразным полимером, проявляет свойства, которые ближе другим кремнийсодержащим стеклообразным полимерам, но не структурно-родственному полидиметилсилоксану.

По уравнениям Аррениуса были рассчитаны температурные коэффициенты газотранспортных параметров. Коэффициенты E_P и E_D представлены в Таблице 1.

Сравнение данных по температурным коэффициентам газотранспортных параметров для PPSQ полимеров (таблица 1) показывает, что энергии активации проницаемости и диффузии ПФСС значительно отличаются от соответствующих значений для высокопроницаемого полимера ПТМСП и значительно ближе к значениям для ПДМС и ПВТМС.

Кроме того, было отмечено, что коэффициенты проницаемости, диффузии и растворимости в пределах ошибки эксперимента не отличаются для разных молекулярных масс ПФСС.

Таблица 1. Энергии активации проницаемости (кажущаяся) и диффузии для исследуемых образцов ПФСС и ряда других кремнийсодержащих полимеров

Газ	E_P , кДж/моль					
	1 ^{а*}	2 ^а	3 ^а	4 ^а	5 ^а	6 ^а
He	8.2	14.8	13.8	-	13.4	2.18
H ₂	5.8	13.0	12.0	-	14.7	-
O ₂	2.2	9.8	10.8	8.7	12.6	-6.36
N ₂	5.5	11.6	14.2	10.1	15.9	-4.9
CO ₂	-3.1	1.5	2.8	-0.7	5.9	-10.84
CH ₄	6.3	13.8	14.1	6.8 [5]	13.0	-6.49
	E_D , кДж/моль					
	1 ^{а*}	2 ^а	3 ^а	4 ^а	5 ^а	6 ^а
O ₂	17.0	22.2	21.0	-	18.0	4.9
N ₂	34.0	25.9	28.0	-	18.4	6.1
CO ₂	25.1	22.1	24.7	-	17.6	6.5
CH ₄	37.5	30.7	32.6	12.6 [5]	23.9	7.5

^а1 – PPSQ-1000kDa, 2 – PPSQ-600kDa, 3 – PPSQ-400kDa, 4 – ПДМС [4], 5 – ПВТМС [2], 6 – ПТМСП [3];

*Значительные отличия температурных коэффициентов для образца PPSQ-1000kDa связаны с высокой ошибкой линеаризации вследствие проведения эксперимента с другой системой вакуумирования

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ №23-79-10256.

Литература:

1. *Teplakov V., Meares P.* //Gas Separation & Purification, 1990, Vol. 4, No. 2, P. 66-74.
2. *Teplakov V.V., Durgaryan S.G.* //Vysokomolekularnye Soedineniya A, 1984, Vol. 26, No. 10, P. 2159-2164.
3. *Starannikova L.E., Teplakov V.V.* //Vysokomolekularnye Soedineniya A, 1997, Vol. 39, No. 10, P. 1690-1696.
4. *Robb W.L.* //Annals of the New York Academy of Sciences, 1968, Vol. 146, No. 1, P. 119-137.
5. *Raharjo R.D., Freeman B.D., Paul D.R., Sarti G.C., Sanders E.S.* //Journal of Membrane Science, 2007, Vol. 306, No. 1-2, P. 75-92.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ОТДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

Ю. Тянь, А.А. Савицкий, А.В. Кобец

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

Переход к водородной энергетике в рамках шестого технологического уклада требует разработки и оптимизации зеленых технологий получения водорода, что ставит целый ряд научных и технических задач, связанных как с производством, так и с транспортировкой и накоплением (аккумуляцией) водорода. Одной из наиболее привлекательных концепций хранения водорода является создание твердотельных накопителей типа HySST (hydrogensolidstatetank). На данный момент имеется множество исследований по выяснению способности различных материалов к абсорбции водорода. Исследования таких материалов как нанотрубки различного состава, фуллерены, графеновые и слоистые наноматериалы, а также металлоорганические каркасные структуры (МОКС) открывают пути регулирования пористости и возможности создания пор размерами вплоть до долей нанометров. Методы синтеза МОКС позволяют регулировать размеры пор конечного материала, за счет чего представляют особый интерес для получения мембран, используемых в процессах разделения газов [1].

Экономически привлекательно выделять водород из смеси газов при помощи многослойных мембран, состоящих из пористого темплата с нанесенным на него наноструктурированным композитом на основе оксида графена (GO) и МОКС. Углеродные наноматериалы обеспечивают селективность относительно водорода [2], в то время как МОКС повышают эффективность поступления фильтруемых газов через композиционную мембрану.

Целью данного исследования – получить низкотемпературным способом в результате направленной кристаллизации МОКС типа MOF-5; исследовать структуру полученного продукта, сорбционные и термические свойства. Опробовать возможность получения композиционного материала типа «микропористый темплат – наночастицы MOF-5», перспективного для производства мембран выделения и очистки водорода.

В ходе синтеза растворы $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 1,4-бензолдикарбоновой кислоты (H_2BDC) в диметилформамиде (DMF) в присутствии катализатора пространственно разделялись микропористой мембраной на основе полиэфирсульфона (PES). Контакт растворов производился при давлении 1,5-2,0 бар. Кристаллизация MOF-5 происходила в порах темплата и на поверхности мембраны. Полученный продукт отмывали от DMF и остатков реагентов этиловым спиртом, а затем сушили в вакууме при температуре 80°C . MOF-5, кристаллизовавшийся на поверхности мембраны, отделили механически и исследовали методами ИК-спектроскопии, рентгенографии, термогравиметрии, а также провели измерение площади удельной поверхности и определили объем пор методом БЭТ.

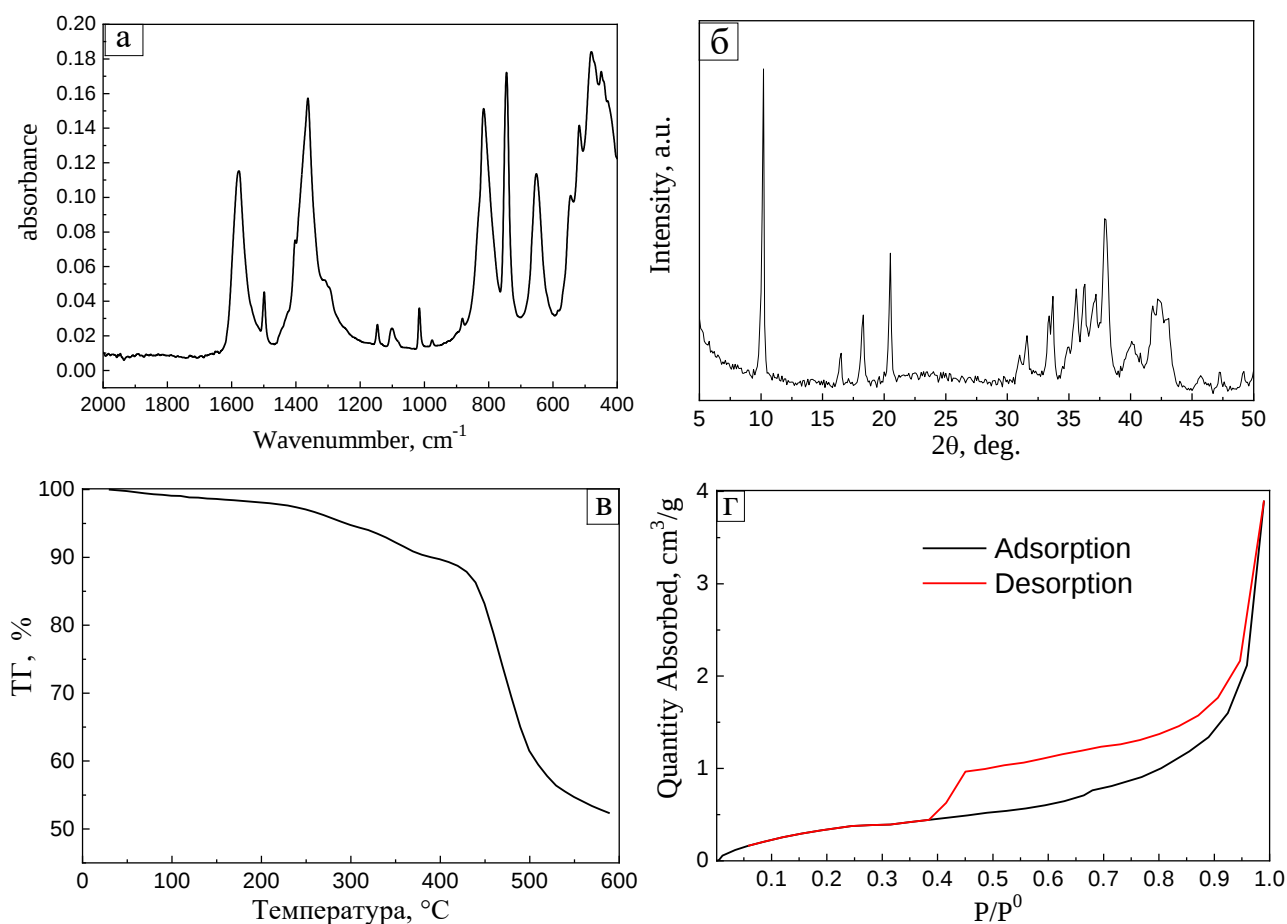


Рисунок 1. свойства полученного образца MOF-5:

а – рентгенограмма; б – ИК-спектр; в – дериватограмма; г – изотерма адсорбции.

Полученные для композита ИК спектры и рентгенограмма свидетельствуют о формировании внутри микропор PES темплата структурированных частиц MOF-5, что хорошо заметно по пику при $2\theta = 10,2^\circ$ (Рисунок 1 а, б). Термогравиметрические

исследования свидетельствуют об устойчивости MOF-5 до $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Рисунок 1 в). Адсорбция N_2 ($T=77\text{K}$) для полученных образцов, показывают, что удельная поверхность полученного композита PES с MOF-5, измеренная методом БЭТ, составляет $20,0\text{ м}^2/\text{г}$, а средний размер пор $15,6\text{ нм}$ (Рисунок 1 г).

Кристаллическая структура, термостойкость, пористость, размеры пор хорошо коррелируют с данными авторов [3] о получении MOF-5.

Таким образом, предложенная в данной работе методика низкотемпературного синтеза MOF-5 может быть использована для получения композиционного материала типа «микропористый темплат - наночастицы MOF-5», перспективного в качестве фильтрующего слоя мембран для прямой очистки и селективного отделения водорода.

Литература:

1. Qian, Q., Asinger, P. A., Lee, M. J., Han, G., Mizrahi Rodriguez, K., Lin, S., Benedetti, F. M., Albert, X. Wu., Won, S.C., Smith, Z. P. // Chemical reviews, 2020, Vol. 120, Iss. 16, P. 8161-8266.
2. Kim, D., Coskun, A. // Cryst Eng Comm, 2016, Vol. 18, Iss. 22, P. 4013-4017.
3. Chen, B., Wang, X., Zhang, Q., Xi, X., Cai, J., Qi, H., Shi, S., Jie W., Dan Y. & Fang, M. // Journal of Materials Chemistry, 2010, Vol. 20, Iss. 18, P. 3758-3767.

ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИНАФТИЛИМИДБЕНЗИМИДАЗОЛА ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Д.А. Сырцова, Р.Ю. Никифоров, А.Ю. Алентьев, И.И. Пономарев

ФГБУН ИНХС РАН, Москва, Россия

E-mail: dasha@ips.ac.ru

Одним из наиболее активно развивающихся направлений поиска новых мембранных материалов является получение полимеров для высокотемпературных процессов, например, процессов выделения водорода из промышленных газовых потоков, в частности применение мембран для получения синтез-газа из углеродсодержащего сырья с последующей реакцией водяного газа при 200 – 350 °С. Причем, при выборе таких полимеров важное значение имеют как газотранспортные характеристики материала, так и его термостойкость и гидролитическая стабильность. В данной работе представлены результаты исследований газотранспортных и газоселективных свойств при температуре до 265 °С одного из таких полимеров, полинафтилимидбензимидазола (ПНИБ), который помимо термостойкости и гидролитической стабильности отличается еще и повышенной механической прочностью.

Синтез ПНИБ (рис.1) проводили на основе диангида 1,4,5,8-нафталинтетракарбоновой кислоты и 5(6)-амино(р-аминофенил) бензимидазола («мягчитель М-2») в среде фенола в присутствии каталитической смеси бензойной кислоты с бензимидазолом.

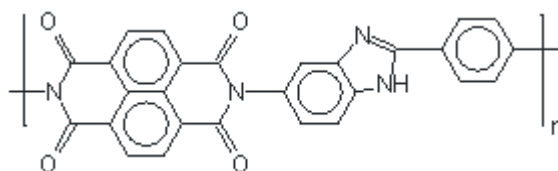


Рисунок 1. Химическое строение ПНИБ

Исследуемые образцы представляли собой полимерные пленки, полученные поливом реакционного раствора на стеклянную подложку с последующим нагревом

при 250°C в течение 3 часов в вакууме. Толщина полученных пленок составляла 16 мкм.

Изучение газопроницаемости H_2 , He, CO_2 , CH_4 , O_2 , N_2 проводилось барометрическим методом в диапазоне температур 35-50°C, а также дифференциальным методом с газохроматографическим окончанием в диапазоне температур 100-265°C. В качестве газа-носителя использовали He и N_2 технической чистоты. Перепад давления на мембране составлял 1 атм.

Проведенные экспериментальные исследования показали, что в случае ПНИБ проницаемость всех исследуемых газов, в том числе и CO_2 , в отличие от ПНБИ-σ [1], увеличивается с ростом температуры. Максимальное изменение газопроницаемости с температурой отмечено для метана, что привело к уменьшению селективности по парам He/ CH_4 и H_2/CH_4 , для которых показатели снизились относительно исходных значений, полученных при 35°C. Так, например, селективность по паре He/ CH_4 при 250°C составила 40, что в 3 раза ниже исходного показателя при коэффициенте проницаемости по He 120 Баррер. При этом, селективность же по паре H_2/CO_2 увеличилась в 2.5 раза относительно исходной. Исследование влияния повышенных температур в режиме «нагрев - охлаждение» на стабильность полимера показало, что пленки сохраняют как свои механические свойства, так и уровень газотранспортных характеристик в течение длительного времени.

Таким образом, благодаря сочетанию своих свойств полинафтилимидбензимидазол может представлять большой интерес как материал для селективного слоя композиционных мембран с возможностью их применения в высокотемпературных разделительных процессах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-19-00222).

Литература:

1. Alentiev A.Y., Syrtsova D.A., Nikiforov R.Yu., Ryzhikh V.E., Belov N.A., Skupov K.M., Volkova Yu.A., Ponomarev I.I. // Polymer, 2024, V. 308, 127394

ИММОБИЛИЗАЦИЯ НКUST-1 НА МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ТРЕКОВЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ УЛАВЛИВАНИЯ CO₂

А.Х. Шакаева^{1,2}, Д.Д. Омертасов^{1,2}, Ж.К. Жатканбаева², М.В. Здоровец^{1,2}, О. Гювен³,
И.В. Корольков^{1,2}

¹*Институт Ядерной Физики, Алматы, Казахстан*

²*Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева, Астана, Казахстан*

³*Университет Хаджеттепе, Анкара, Турция*

Проблема улавливания углекислого газа становится все более актуальной в связи с ростом его концентрации в атмосфере и влиянием на глобальное изменение климата [1]. Выбросы CO₂, связанные с промышленной деятельностью и сжиганием топлива, способствуют усилению парникового эффекта, что делает разработку эффективных технологий улавливания и хранения CO₂ одной из актуальных направлений. Среди существующих методов улавливания углекислого газа особое внимание уделяется сорбентам на основе металлоорганических каркасных соединений (МОКС) из-за их высокой пористости, термической и химической устойчивости, а также селективности к CO₂ [2]. Одним из наиболее изученных МОКС материалов является НКUST-1, который представляет собой металлоорганический каркас, основанный на ионах меди и бензол-1,3,5-трикарбоновой кислоте (БТК) [3].

В качестве перспективной основы для иммобилизации НКUST-1 являются трековые мембраны. Трековые мембраны представляют собой пористые полимерные материалы с заданным размером и распределением пор, получаемые путем облучения исходного материала тяжелыми ионами с последующим травлением. Эти мембраны обладают высокой степенью контроля над геометрией пор, что делает их удобными для применения в процессах газоразделения и сорбции [4]. Для улучшения адгезии НКUST-1 к мембранной подложке и увеличения стабильности покрытия применяются различные методы. Одним из таких методов является фотоиницированная прививочная полимеризация мономеров, которая позволяет модифицировать поверхность мембраны, создавая условия для прочного связывания НКUST-1.

В исследовании использовали полиэтилентерефталатные ионно-трековые мембраны (ПЭТФ ТМ) с плотностью пор $1 \cdot 10^6$ и диаметром пор ~ 3000 нм. Трековые мембраны были получены облучением ПЭТФ пленок с толщиной 23 мкм ионами

криптона на ускорителе ДЦ-60, фотохимической сенсбилизацией и химическим травлением раствором гидроксида натрия. Увеличение реакционной способности поверхности было достигнуто путем окисления ПЭТФ ТМ перекисью водорода под УФ-облучением с образованием карбоксильных групп [5].

Следующим этапом модификации трековой мембраны являлась фотоиницированная прививочная полимеризация 2-гидроксиэтил метакрилата (2-ГЭМА). Параметры, влияющие на степень полимеризации, такие как концентрация мономера, время реакции и расстояние от УФ источника были оптимизированы для получения наибольшей степени полимеризации с сохранением поровой структуры ПЭТФ ТМ. Иммобилизацию МОКС проводили в два этапа: сорбция меди и последующий синтез HKUST-1 сольвотермальным методом. Полученные мембраны были охарактеризованы с помощью методов ИК-Фурье – спектроскопии, СЭМ – ЭДС, РСА, ТГА и БЭТ-анализа. Микрофотографии образцов ТМ с иммобилизованными HKUST-1 представлены на рисунке 1.

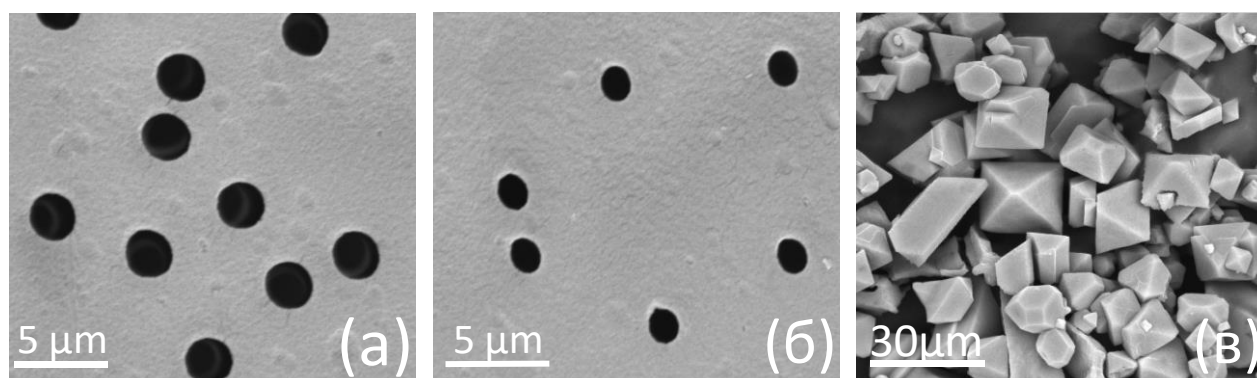


Рисунок 1. Микрофотографии ПЭТФ ТМ, а) исходной ТМ; б) модифицированной 2-ГЭМА; и в) с иммобилизованными HKUST-1

Адсорбцию углекислого газа проводили с помощью прибора для ТГА. Процесс тестирования включал два этапа: предварительную дегазацию образцов и последующую стадию адсорбции-десорбции. Десорбция газа осуществлялась в атмосфере аргона при температуре 150 °С. Исследование мембранных материалов на способность к адсорбции и десорбции углекислого газа проводилось с целью оценки их регенерационной способности. После каждого цикла адсорбции десорбция осуществлялась путем повышения температуры до 150 °С. Таким образом, полученные мембраны продемонстрировали хорошую эффективность улавливания углекислого

газа и хорошую регенерационную способность в течение 12 циклов адсорбции-десорбции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (AP19676702) а также Международным агентством по атомной энергии (CRP, contract #28621).

Литература:

1. *Dunn R. J. H., Aldred F., Gobron N., Miller J. B., Willett K. M.* // Bulletin of the American Meteorological Society, 2022, Vol. 103, № 8. P. S11–S142
2. *Zhao M., Yang Y., Gu X.S.* // Inorganic Chemistry Communications, 2023, Vol. 152, P. 110722.
3. *Li H., Eddaoudi M., O'Keeffe M., Yaghi O.M.* // Nature, 1999, Vol. 402, № 6759, P. 276–279.
4. *Mashentseva A.A., Sutekin D.S., Rakisheva S.R., Barsbay M.* // Polymers, 2024, Vol. 16, № 18, P. 2616.
5. *Korolkov, I.V., Mashentseva A.A., Olgun G., Niyazova D.T., Barsbay M., Zdorovets M.V.* // Polymer Degradation and Stability, 2014, Vol. 107, P. 150–157.

ПОТЕНЦИАЛ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА И АММИАКА ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ДО 300 °С

М.Г. Шалыгин, А.Ю. Алентьев, В.В. Тепляков, В.Е. Рыжих, С.Д. Баженов, А.В. Волков

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

Сжиженный аммиак характеризуется одними из максимальных значений весовой и объемной концентрации водорода, что делает его одним из перспективных носителей водорода благодаря легкости ожижения и удобством в транспортировке носителем. Аммиак, на котором базируется практически вся отрасль производства минеральных удобрений, является крупнотоннажным полупродуктом химической промышленности. Таким образом, при построении водородной инфраструктуры низкоуглеродной энергетики могут быть использованы существующие и создаваемые крупнотоннажные процессы синтеза аммиака. Для обеспечения замкнутости технологического цикла, сегодня большое внимание в мире уделяется разработке новых материалов и технологий для транспортировки и разложения аммиака с получением чистого водорода, в т.ч. для использования в топливных элементах (>99,999%). Так как реакции синтеза и разложения аммиака находятся в равновесии, актуальной задачей является разделение аммиак-содержащих газовых смесей при повышенных температурах (до 400 °С и выше) [1].

Мембранное газоразделение является перспективным методом для решения этой задачи благодаря отсутствию фазовых переходов, компактности и модульности оборудования, простоте масштабирования мембранных систем. В мире активно рассматривается комбинирование химического реактора с мембранным блоком разделения с использованием металлических мембран (в первую очередь, сплавы на основе палладия), которое позволяет селективно выделять в одну стадию водород требуемой чистоты из газовых потоков при повышенных температурах (от 350 °С). Металлические мембраны на основе сплавов палладия или других металлов не смогут полностью обеспечить возрастающие потребности в случае перехода на водородную энергетику с активным использованием аммиака и других химических носителей водорода. Для поиска альтернативных решений целью данной работы являлась оценка возможности применения более дешевых полимерных материалов в качестве

селективного слоя мембран для выделения водорода при повышенных температурах (до 300 °С). Сложность данной задачи также сопряжена с крайне ограниченным объёмом экспериментальных данных в литературе о транспортных и разделительных свойствах мембранных материалов для аммиака и аммиак-содержащих газовых смесей.

В данной работе проведена оценка возможности применения известных мембранных материалов для разделения пар газов NH_3/H_2 и NH_3/N_2 при температурах от 35 до 300 °С. Оценка проницаемости аммиака была выполнена с использованием корреляционного метода [2], известных коэффициентов проницаемости ряда газов (He или H_2 , а также для N_2 , O_2 , CO_2) и соответствующих значения кажущейся энергии активации проницаемости для 139 полимеров, учитывая их температуру стеклования. При проведении оценки специфические взаимодействия газа с полимерным материалом не рассматривались. Полученный массив данных показал, что при невысоких температурах полимерные материалы обладают селективностью в пользу аммиака за счёт его высокой растворимости. При повышении температуры селективность NH_3/H_2 снижается вследствие уменьшения вклада сорбционной составляющей для аммиака, а в некоторых материалах проницаемость водорода становится преобладающей. На рис. 1 представлены диаграммы Робсона для пары NH_3/H_2 при температурах 35 и 200 °С.

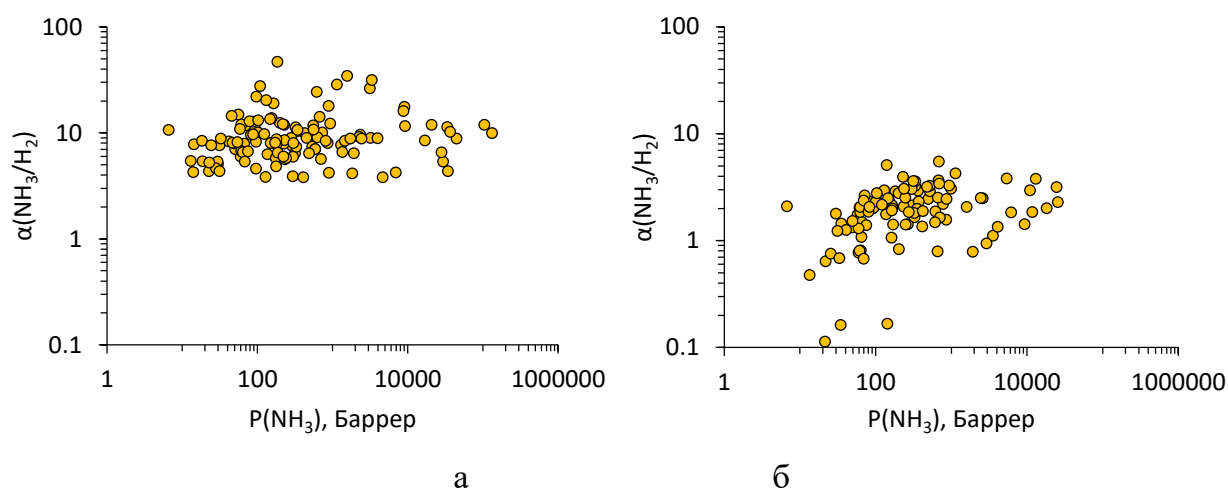


Рисунок 1. Диаграммы Робсона для пары NH_3/H_2 при $T=35$ °С (а) и 200°С (б)

Можно видеть, что массив точек на представленных диаграммах смещается вниз и влево при переходе от температуры 35 к 200 °С, для ряда полимеров наблюдается инверсия селективности. Полученные результаты показывают теоретическую возможность получения мембран, демонстрирующих противоположные селективные свойства для пары газов $\text{NH}_3\text{-H}_2$ (водород-селективные) при повышенных температурах, что существенно расширяет количество вариантов схем процесса мембранного разделения и возможности их оптимизации.

Исследование выполнено на базе ИНХС РАН за счёт гранта Российского научного фонда № 24-49-02058, <https://rscf.ru/project/24-49-02058/>. Максим Геннадьевич Шалыгин и Степан Дмитриевич Баженов благодарят РНФ за поддержку.

Литература:

1. В.Е. Рыжих, Н.А. Белов, Э.Г. Новицкий, Т.С. Анохина, S. Banerjee, С.Д. Баженов // Нефтехимия. 2024. Т. 64. № 6. С. 557–581.
2. V.V. Teplyakov, P. Meares // Gas Separation and Purification. 1990. V. 4. P. 68–72.

ВЛИЯНИЕ МЕТОДОВ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА НА ЭФФЕКТ ГИГАНТСКОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Е.В. Андреев¹, И.Н. Фадейкина^{1,2}

¹*Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия*

²*Государственный университет «Дубна», Дубна, Россия*

В последнее время всё большее внимание привлекают биосенсоры, сочетающие в себе высокую чувствительность и высокую специфичность. Достигнуть двух эффектов сразу можно за счёт объединения мембранной фильтрации и эффекта гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) света.

Трековая мембрана (ТМ) обладает рядом преимуществ и хорошо подходит для применения в качестве подложки для биосенсоров. В отличие от других мембран, ТМ имеет гладкую поверхность, что дает однородность сигнала. Кроме того, для ТМ есть возможность выбора нужного диаметра и формы пор, что позволяет использовать их для широкого спектра анализов.

В качестве веществ, проявляющих эффект ГКР света, чаще всего используют наночастицы серебра, имеющие наибольшее усиление сигнала, или золота, обладающие высокой стабильностью [1]. Есть множество подходов к получению поверхностей с эффектом ГКР света, которые можно разделить на химические (синтез и осаждение коллоидных частиц или синтез наночастиц непосредственно на поверхности мембраны) и физические (формирование наноструктур из тонких металлических плёнок, нанесенных на мембраны, при воздействии лазерного излучения или термического отжига).

В работе были изучены процессы формирования на ТМ наночастиц серебра двумя подходами: химическим, за счёт химического восстановления нитрата серебра цитратом натрия, и физическим, за счёт агрегации при нагревании тонких плёнок серебра, нанесённых магнетронным напылением. Сравнивались коэффициенты усиления и воспроизводимость полученных покрытий с эффектом ГКР света. ТМ анализировали методами растровой электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света. В соответствии с микрофотографиями (рисунок 1), средний размер наночастиц серебра, синтезированных методами химического

восстановления и агрегации при нагревании тонких серебряных плёнок, составил 25 ± 7 нм и 22 ± 6 нм соответственно.

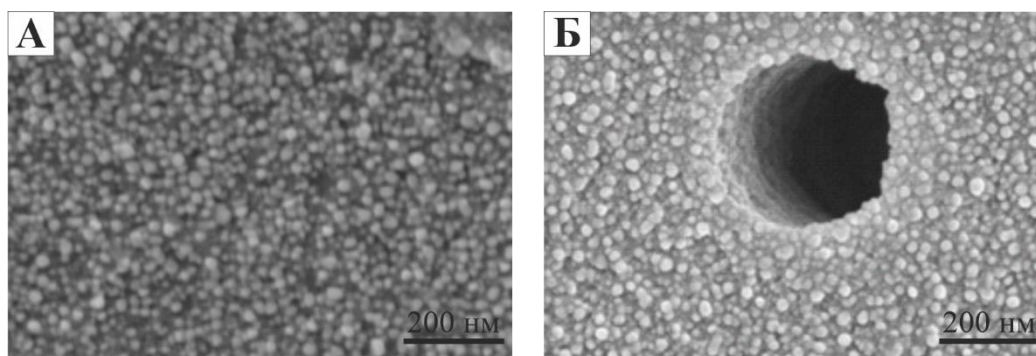


Рисунок 1. Микрофотографии, полученные методом растровой электронной микроскопии поверхности трековой мембраны с наночастицами серебра полученными химическим (А) и физическим (Б) методами

Эффект ГКР света изучали, используя в качестве тестового вещества 4-аминотиофенол в концентрации 10^{-5} М (рисунок 2).

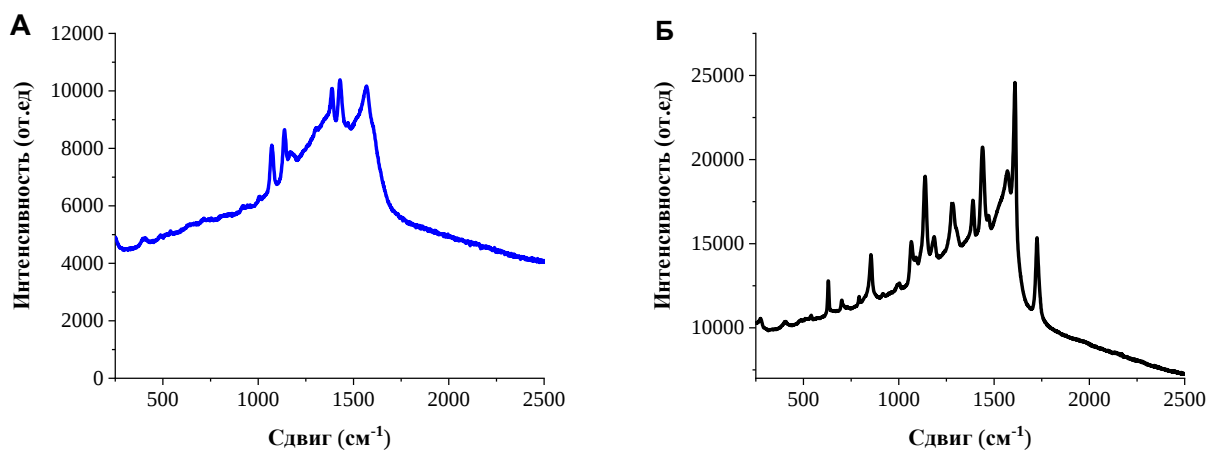


Рисунок 2. Спектр комбинационного рассеяния 4-аминотиофенола на трековой мембране с наночастицами серебра, полученными химическим (А) и физическим (Б) методами, длина волны лазера 532 нм

Коэффициенты усиления составили $7 \cdot 10^5 \pm 50\%$ для ТМ с наночастицами серебра, полученными химическим восстановлением ионов серебра, и $2 \cdot 10^6 \pm 30\%$ для

ТМ с наночастицами серебра, полученными агрегацией при нагревании тонких плёнок серебра.

Коэффициенты усиления для двух методов получились сопоставимыми, однако метод агрегации при нагревании тонких серебряных плёнок, продемонстрировал лучшую воспроизводимость и меньший фоновый сигнал.

Литература:

1. *Ibrahim N. Jamaluddin N. D., Tan L. L., Mohd Yusof N.Y.* A review on the development of gold and silver nanoparticles-based biosensor as a detection strategy of emerging and pathogenic RNA virus // *Sensors*, 2021, V. 21, №. 15, P.5114.

МЕМБРАНЫ ИЗ ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФОНА С ВЫСОКОЙ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТЬЮ ДЛЯ ФИЛЬТРАЦИИ БАКТЕРИЙ И ВИРУСОВ

А.Ю. Раева^{1, 2}, Д.Н. Матвеев¹, Т.С. Анохина¹, А.А. Жанситов², С.Ю. Хаширова²,

И.Л.Борисов^{1,2}

¹ *ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза
им. А.В.Топчиева РАН, Москва,*

² *ФГБОУ ВО "Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х. М.
Бербекова", Нальчик, Россия,*

Свободный доступ к чистой питьевой воде является одним из основополагающих факторов для сохранения здоровья человека. Микро- и ультрафильтрация активно применяются для удаления из воды различных коллоидов, микроорганизмов и полимерных молекул. С целью предотвращения обрастания мембран микроорганизмами и загрязнения фильтруемой воды продуктами их жизнедеятельности требуются процессы стерилизации и регенерации мембран. Наиболее дешевым и простым методом является обработка перегретым паром. Однако, не все полимерные материалы способны выдерживать такую обработку на многоцикловой основе.

В работе синтезирован ряд полифениленсульфонов (ПФСФ) с различной молекулярной массой, содержащих концевые гидроксильные и хлорные группы в соотношении ОН:Сl от 0.43 до 17 [1]. На основе систематического изучения свойств растворов ПФСФ разработаны подходы к формированию плоских и полуволоконных ультрафильтрационных мембран из этого полимера. Проницаемость по воде мембран из синтезированных полимеров (79 - 136 л/(м²·ч·атм) более чем на 2 порядка превышает проницаемость мембран из ПФСФ Ultrason P (0,2 л/(м²·ч·атм)). На текущий момент, это наилучший результат среди полуволоконных мембран из немодифицированного ПФСФ [2]. Задерживающая способность представленных полуволоконных мембран из синтезированных ПФСФ по калибранту Blue Dextran с молекулярной массой 70 000 г/моль составляет 94,7-99,2 %, для молекулярной массы 500 000 г/моль - не менее 99,9 %. Таким образом, разработанные мембраны способны задерживать не только

бактерии и вирусы ($> 1\,000\,000$ г/моль), но также их метаболиты, опасные для человека [3].

Показано, что проницаемость и селективность мембран в ходе длительных экспериментов по периодической стерилизации не изменяется после 300 ч контакта с перегретым паром, что говорит о высокой гидролитической устойчивости мембран по сравнению с существующими аналогами.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-19-00711, <https://rscf.ru/project/22-19-00711/>.

Литература:

1. *Matveev D., Raeva A., Zhansitov A., Shakhmurzova K., Kurdanova Zh., Anochina T., Khashirova S., Volkov V., Borisov I.* Membranes and Membrane Technologies, 2024, 6, №2, 104-111.
2. *Anochina T., Raeva A., Sokolov S., Storchun A., Filatova M., Zhansitov A., Kurdanova Zh., Shakhmurzova K., Khashirova S., Borisov I.* Membranes, 2022, 12, №11, 1113.
3. *Raeva A., Matveev D., Anokhina T., Zhansitov A., Khashirova S., Volkov V., Borisov I.* Polymers, 2025, 17, №1, 53

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПДАДМАХ В ПРОМЕЖУТОЧНОМ СЛОЕ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАН ДЛЯ НАНОФИЛЬТРАЦИИ

Е.С. Буртъ, Т.В. Плиско, М.В. Давыдова, М.С. Макарова, А.В. Бильдюкевич

*¹Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск,
Беларусь*

Наночильтратия (НФ) — один из баромембранных методов разделения, который обычно применяется для удаления солей, красителей, антибиотиков, олигомерных соединений из воды в процессах водоочистки и водоподготовки [1,2]. Обычно для НФ используют тонкопленочные композиционные мембраны (ТКМ) с селективным слоем на основе полиамида (ПА). Одним из распространенных методов получения тонкой пленки на поверхности мембраны-подложки является межфазная полимеризация (МП), которая протекает на границе раздела несмешивающихся фаз (водного раствора ди- или полифункционального амина и ди- или полифункционального хлорангидрида в органическом растворителе) [3]. Как правило, использование пиперазина и тримезоилхлорида при формировании селективного ПА слоя без изменения значений рН способствует получению отрицательно заряженной поверхности ТКМ мембран [4,5]. Показано, что положительно заряженные НФ ТКМ характеризуются лучшими транспортными свойствами при извлечении красителей, а также одно- и двухвалентных катионов [6]. В данной работе впервые исследовали влияние молекулярной массы полидиаллилдиметиламмоний хлорида (ПДАДМАХ) в водном растворе, используемом для формирования промежуточного слоя на поверхности ультрафильтратционной ПСФ мембраны-подложки, на структуру и транспортные характеристики наночильтратационных ТКМ, полученных методом МП.

Ультрафильтратационные мембраны-подложки на основе ПСФ, гидрофилизированного поливинилпирролидоном ПВП К30 ($M_n=40$ кДа), были получены методом инверсии фаз способом мокрого формования. Промежуточный слой формировали путем физической адсорбции ПДАДМАХ из его 0,3 мас.% водных растворов в течение 1 ч при непрерывном перемешивании. Селективный ПА слой был получен по реакции между пиперазином (4% водный раствор) и тримезоилхлоридом (0,24 мас.% в гексане).

Установлено, что адсорбция ПДАДМАХ на поверхности ПСФ мембраны-подложки и увеличение его молекулярной массы приводит к уменьшению размера пор, степени пористости, угла смачивания по воде (с 55 до $28 \pm 2^\circ$) и параметров шероховатости поверхности (рис.1). При этом образуется более положительно (менее

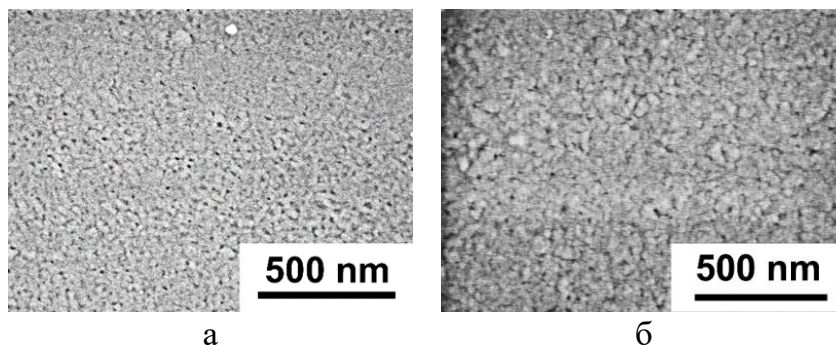


Рисунок 1. СЭМ микрофотографии поверхности селективного слоя УФ мембран: а – исходная ПСФ мембрана, б – мембрана ПСФ/ПДАДМАХ ($M_n=400-500$ кДа)

отрицательно) заряженная поверхность. Эти изменения кардинально влияют на формирование селективного слоя ПА методом МП. Показано, что нанесение промежуточного слоя ПДАДМАХ перед формированием селективно-

го слоя полиамида методом межфазной полимеризации приводит к формированию более тонкого (рис.2), высокогидрофильного, более положительно (менее отрицательно) заряженного селективного слоя полиамида с более высокой степенью

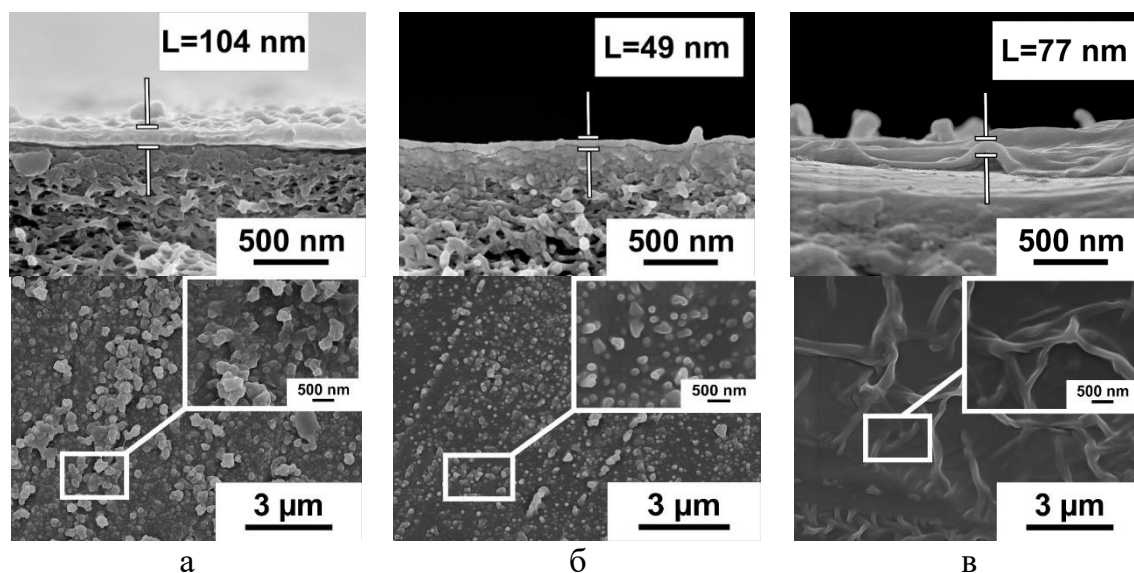


Рисунок 2. СЭМ микрофотографии скола и поверхности селективного слоя НФ мембран: а – исходная ПСФ мембрана, б – мембрана ПСФ/ПДАДМАХ ($M_n < 100$ кДа), в - мембрана ПСФ/ПДАДМАХ ($M_n=400-500$ кДа)

сшивки, меньшим размером пор и более низкими параметрами шероховатости поверхности. Выявлено, что увеличение молекулярной массы ПДАДМАХ до 400-500 кДа приводит к увеличению толщины селективного ПА слоя и степени

шероховатости поверхности, а также изменению структуры селективного слоя с глобулярной на складчатую. ТКМ с промежуточным ПДАДМАХ слоем характеризовались более высокой водопроницаемостью, коэффициентами задерживания по MgSO_4 , ПЭГ-300 и красителям с большим положительно заряженным ионом, более высокими факторами разделения $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$, а также более высокой устойчивостью к загрязнению после фильтрации красителей (табл.1).

Таблица 1. Транспортные свойства НФ мембран

Промежуточный слой	$J_{\text{вода}}$, л/(м ² ·ч·бар)	Коэффициент задерживания, %					$S_{\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+}$
		MgSO_4	Na_2SO_4	LiCl	NaCl	ПЭГ-300	
-	4,2	92	90	38	28	96	8
ПДАДМАХ <100	8,6	97	96	30	36	98	18
ПДАДМАХ 200-350	10,0	97	98	28	31	98	28
ПДАДМАХ 400-500	11,4	93	98	28	28	98	38

Установлено, что формирование промежуточного слоя на основе ПДАДМАХ и изменение молекулярной массы ПДАДМАХ существенно влияют на формирование селективного ПА слоя методом МП, что позволяет эффективно регулировать структуру и транспортные свойства НФ ТКМ мембран.

Литература:

1. Berned-Samatán V., Piantek M., Coronas J., Téllez C. // Sep. Purif. Technology. 2023. V. 308. P. 122915.
2. Li W., Wang X., He M., Zhang Z., Chen J., Yang G. // Desalination. 2022. V. 532. P. 115741.
3. Sun H., Liu J., Luo X., Chen Y., Jiang C., Zhai Z., Niu Q.J. // Desalination. 2020. V. 488. P. 114525
4. Li Y., Wang S., Wu W., Yu H., Che R., Kang G., Cao Y. // J. Membrane Science. 2022. V. 659. P. 120809.
5. Wang Q., Wang Y., Huang Y., Wang H., Gao Y., Zhao M., Tu L., Xue L., Gao C. // Desalination. 2023. V. 565. P. 116814.
6. Xu P., Gonzales R.R., Hong J., Guan K., Chiao Y.-H., Mai Z., Li Z., Rajabzadeh S., Matsuyama H. // J. Membrane Science. 2023. V. 668. P. 121251.

НОВЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ОБРАБОТКИ МОЛОЧНОГО СЫРЬЯ

Т.А. Глевицкая, Е.А. Назаров, А.В. Бильдюкевич

ГНУ «Институт физико-органической химии НАН Беларуси», Минск, Беларусь

Установки рамного типа М37 фирмы Alfa Laval специально разработаны для ультрафильтрации или микрофильтрации продуктов с высокой вязкостью (50-250 сП) и используются для обработки молочного сырья [1]. Данное оборудование имеет, как правило, более высокую производительность по фильтрату на единицу площади мембраны по сравнению с той, которая может быть достигнута с использованием спиральных мембранных фильтр элементов.

Проведено сравнительное исследование полимерных мембран, используемых в плоскорамных аппаратах в процессе ультрафильтрации обезжиренного молока. В качестве объектов исследования использовали серийную мембрану Alfa Laval HS-UE020-M37 на основе гидрофилизированного полиэфирсульфона и экспериментальные мембраны на основе полисульфона (ПС-20) и регенерированной целлюлозы (РЦ-20), производства ИФОХ НАН Беларуси. Предварительно проведено тестирование исходных мембран по дистиллированной воде, после чего проведена процедура химической мойки, согласно регламенту молочных заводов с использованием штатных моющих средств марки Divos. Процедура включала последовательные этапы химических моек (щелочной (Divos 124/ADD₃), кислотной (Divos 2), щелочной (Divos 95), энзимной (Divos 80-2), щелочной (Divos 124)), перемещающихся со стадиями фильтрации дистиллированной воды. Полученные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики используемых мембран

Мембрана	J_0 , л/м ² ч	$J_{\text{хим}}$, л/м ² ч	$R_{\text{лизоцим}}$, %
Alfa Laval	18-35	52-59	74,3-78,1
ПС-20 (ИФОХ)	24-38	44-48	
РЦ-20 (ИФОХ)	33-50	74-85	75.9-77.0

J_0 – Начальная удельная производительность по воде при TMP=1,0 атм, л/м²ч;

$J_{\text{хим}}$ – Удельная производительность по воде после химической мойки и усадки при 5,0 атм, л/м²ч;

$R_{\text{лизоцим}}$ – Коэффициент задерживания по лизоциму после химической мойки и усадки при 5,0 атм, %.

На следующем этапе проведено 10 циклов концентрирования обезжиренного молока на cross-flow ячейке. Концентрирование молока проводили при T=22-23°C и TMP=4 атм. Степень концентрирования (СК) составляла 2,78-3,35. После каждого цикла концентрирования осуществляли химическую мойку мембран по укороченной схеме:

- промывка дистиллированной водой, $\tau = 10$ мин, $TMP=1$ атм, определение степени восстановления потока (flux recovery ratio, FRR_{H_2O});

- щелочная мойка мембран с использованием Divos 124, $\tau = 30$ мин, $T=50$ °С, $P=0,2$ атм. После химической мойки определяли производительность мембран по дистиллированной воде ($\tau = 20$ мин, $P=1$ атм) и $FRR_{хим}$. Полученные экспериментальные результаты приведены на рис 2. И в табл.2.

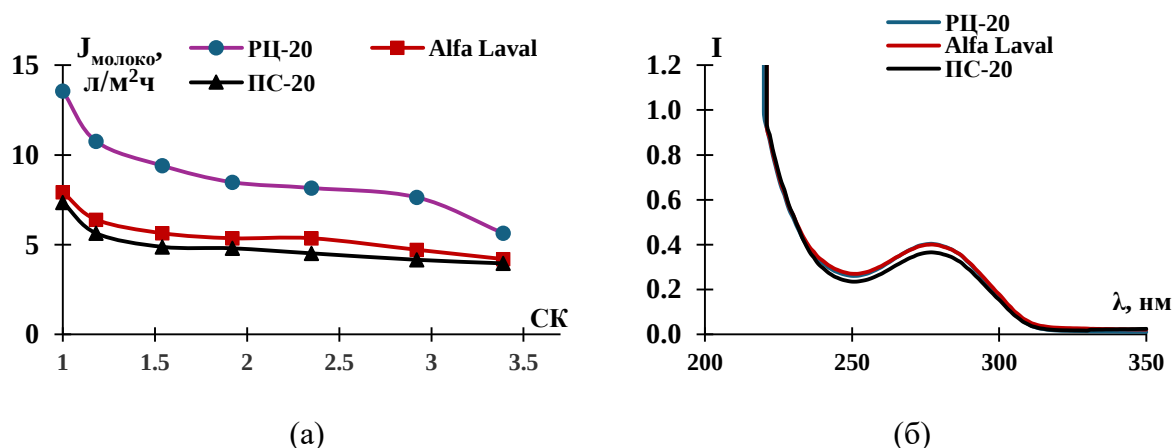


Рисунок 1. (а) Зависимость производительности мембран в процессе фильтрации молока от степени концентрирования (СК) на cross-flow ячейке; (б) зависимость оптической плотности фильтратов от длины волны (для Цикла № 8).

Таблица 2. Характеристики используемых мембран в процессе концентрирования молока

№ цикла	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
СК*	3,18	3,45	3,38	2,96	3,7	2,95	3,25	3,39	2,78	3,19
Мембрана	Alfa Laval HS-UE020-M37									
$\langle J_{\text{молоко}} \rangle, \text{л/м}^2\text{ч}^{**}$	6,1	6,1	6,2	6,5	6,0	6,0	5,0	5,5	5,2	5,1
$FRR_{\text{хим}}, \%$ ***	64	61	50	85	50	42	66	50	64	48
Мембрана	ПС-20									
$\langle J_{\text{молоко}} \rangle, \text{л/м}^2\text{ч}$	5,1	5,1	5,1	5,3	5,5	5,3	4,8	4,8	4,5	4,5
$FRR_{\text{хим}}, \%$	87	106	125	125	117	107	97	115	112	115
Мембрана	ПЦ-20									
$\langle J_{\text{молоко}} \rangle, \text{л/м}^2\text{ч}$	8,8	8,9	8,6	9,6	9,4	9,6	8,7	8,6	8,3	7,9
$FRR_{\text{хим}}, \%$	98	103	100	103	99	98	100	96	99	103

*СК – степень концентрирования; ** $\langle J_{\text{молоко}} \rangle$ -- средняя производительность мембран за цикл концентрирования обезжиренного молока, $\text{л/м}^2\text{ч}$; *** $FRR_{\text{хим}}$ – степень восстановления производительности мембран после химической мойки, %.

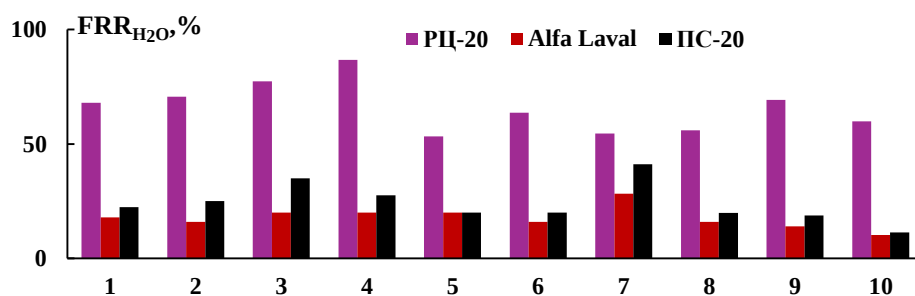


Рисунок 2. Степень восстановления производительности мембран после промывки дистиллированной водой для 1-10 циклов фильтрации молока

1. Мембрана PC-20 обеспечивает в 1,3-1,4 раза более высокую среднюю производительность за цикл концентрирования по сравнению с мембраной Alfa Laval. Особенностью мембраны PC-20 являются достаточно высокие значения степени восстановления потока (53-86%) после удаления концентрата и промывки водой без химической мойки (рис. 2). Показатели FRR_{H_2O} для мембран из ПЭС и ПС составили 10-28 и 11-41% соответственно.

2. Восстановление исходной удельной производительности для мембраны PC-20 после цикла концентрирования и использовании «щадящей» химической мойки составляет 99-103%, а для мембраны Alfa Laval – 50-85% (в среднем 54%). Т.е. для мембраны Alfa Laval, по-видимому, необходимы более жесткие условия химической мойки.

3. В диапазоне длин волн 270-290 нм фильтраты мембран Alfa Laval и PC-20 обладают близкими значениями оптической плотности, т.е. коэффициентами задерживания белков. Оптическая плотность фильтрата, выделенного с использованием мембраны ПС несколько ниже (рис. 16)

4. Производительность мембраны ПС-20 на 10% ниже чем для мембраны Alfa Laval, однако коэффициент задерживания белков немного выше и «щадящая» химическая мойка практически полностью восстанавливает исходную удельную производительность по воде.

Таким образом, показана несомненная перспективность использования мембраны PC-20 для применения в плоскостных аппаратах типа M37 и M38 фирмы Alfa Laval. По результатам проведенных исследований организовано опытное производство плосколистных мембран и проводится их тестирование в процессе производства десерта творожного "Венский завтрак.

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ТРЕКОВОЙ МЕМБРАНЫ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИМИ СЛОИСТЫМИ СТРУКТУРАМИ НА ОСНОВЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, ТРИПТОФАНА И БИПИРИДИЛЭТИЛЕНА

Н.А. Дрожжин^{1,2}, О.Ю. Пономарева^{1,2}, Т.Н. Вершинина^{1,2}, А.Н. Нечаев^{1,2}

¹*Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия*

²*Государственный университет «Дубна», Дубна, Россия*

Создание гибридных мембран (ГМ), сочетающих в составе как минимум два компонента различной природы, остается одним из наиболее активно развивающихся и востребованных подходов к улучшению свойств и расширению сфер применения мембран, в том числе трековых. Трековые мембраны (ТМ) являются удобной моделью для изучения процессов создания ГМ: взаимодействия модификаторов с поверхностью мембраны и исследования новых функциональных характеристик.

Одними из наиболее перспективных модификаторов являются металл-органические координационные полимеры (МОКП) – кристаллические соединения, состоящие из ионов или кластеров металлов, координированных мостиковыми органическими лигандами. Этот класс соединений, получаемых в основном сольвотермальным методом, характеризуется высокой удельной площадью поверхности, уникальной пористостью и доступностью активных центров для молекул-гостей.

Таким образом, целью работы является разработка принципов создания на поверхности трековых мембран ансамблей из металл-органических координационных полимеров методом низкотемпературного сольвотермального синтеза.

В работе исследовались гомо- и гетерометалл-органические слоистые структуры (МОСС) на основе переходных металлов, L-триптофана (L-trp) и 1,2-ди(4-пиридил)этилена (bpe) – $\{[M(L-trp)(bpe)(H_2O)] \cdot H_2O \cdot NO_3\}_n$ (М-МОСС, М = Co (II), Ni (II), Zn (II), Cu (II)), получаемые в условиях низкотемпературного сольвотермального синтеза (менее 100 °С) с использованием неразрушающих полиэтилентерефталатную (ПЭТФ) мембрану растворителей [1, 2].

В качестве носителя для М-МОСС использовалась ПЭТФ ТМ с размером пор 0.3 мкм. Методом растровой электронной микроскопии установлено, что на поверхности ТМ Co-, Ni-, Cu-МОСС формируют путем «самосборки» суперструктуры –

сферические конгломераты, состоящие из чешуйчатых кристаллитов. Средний диаметр суперструктур составил 126 ± 13 мкм (Co-МОСС), 42 ± 6 мкм (Ni-МОСС), 127 ± 14 мкм (Cu-МОСС). Соединение Zn-МОСС формирует на поверхности ТМ микрокристаллы средним диаметром 158 ± 31 мкм (рис. 1).

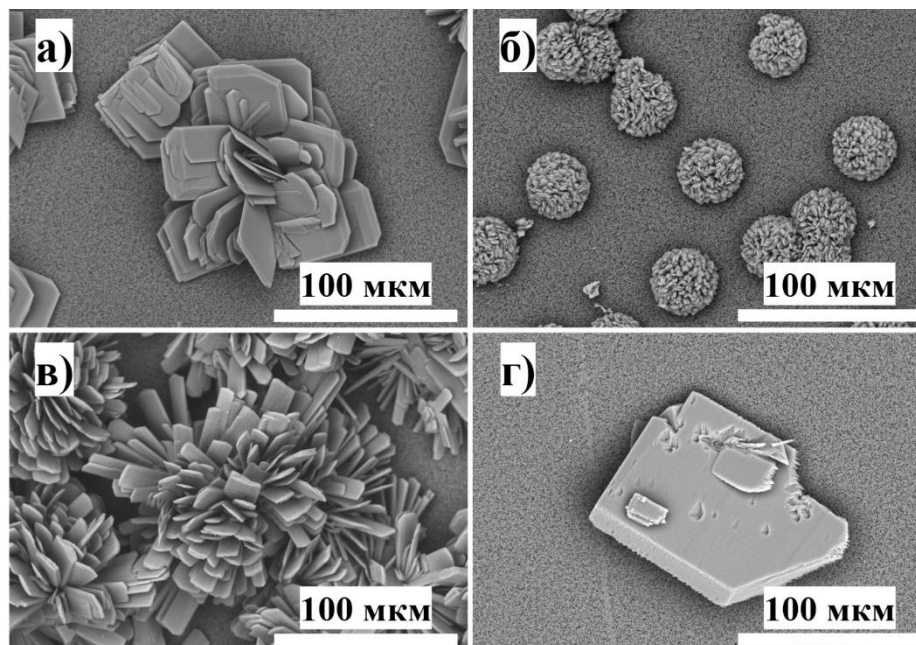


Рисунок 1. Микрофотографии М-МОСС на поверхности ТМ:

а) Co-МОСС; б) Ni-МОСС; в) Cu-МОСС; г) Zn-МОСС

В работе изучено влияние концентрации металла на морфологию суперструктур М-МОСС, получены суперструктуры гетеро-МОСС состава Ni/Co, Ni/Zn, Ni/Cu на поверхности ТМ и исследованы их люминесцентные свойства. Порошки М-МОСС и ГМ исследованы методами рентгенодифракционного анализа, ИК-спектроскопии, растровой электронной микроскопии.

Совмещение свойств ТМ и суперструктур МОСС может привести к созданию ГМ, которые могут найти применение в мембранных технологиях, хроматографии и сенсорике.

Литература:

1. Mendiratta S., Usman M., Luo T.T., Chang B.C., Lee S.F., Lin Y.C., Lu K.L. // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. № 4. P. 1572–1579.
2. Ivanshina O.Yu., Zuba I., Sumnikov S.V., Nabiyeu A.A., Pawlukoјć A. // AIP Conf. Proc. 2021. V. 2377, 020001.

НАНОФИЛЬТРАЦИОННАЯ ОЧИСТКА ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

В.О. Каптаков, В.В. Милютин

Лаборатория хроматографии радиоактивных элементов, институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Россия

При обращении с радиоактивными материалами неизбежно возникают радиоактивные отходы, представляющие собой серьезную угрозу окружающей среде и здоровью человека [1]. Наиболее опасными являются жидкие радиоактивные отходы, ввиду их большого объема и высокой суммарной активности. Среди способов, применяемых для очистки жидких радиоактивных отходов можно выделить мембранные методы, где наибольшее распространение получили баромембранные процессы [2,3]. Однако, метод нанофильтрации для очистки ЖРО практически не применяется, в связи с чем, целью данной работы является исследование возможности применения метода НФ для очистки модельных растворов, и реальных жидких радиоактивных отходов (ЖРО).

В работе представлены результаты экспериментов по очистке ЖРО от микроколичеств различных радионуклидов с использованием нанофильтрационной (НФ) мембраны NanoNF-1812 производства российской компании «РН Нанотех» [4].

В ходе проведения экспериментов определяли задерживающую способность (R) НФ мембраны, рассчитываемую по формуле [5]:

$$R = \left(1 - \frac{A_{\phi}}{A_0}\right) \times 100\%,$$

где A_{ϕ} , A_0 – активность в фильтрате после мембраны и в исходном растворе соответственно.

Удельную активность измеряли прямым радиометрическим методом с использованием спектрометрического комплекса СКС-50М («Грин стар технолоджиз», Россия). Время измерений подбиралось с целью достижения погрешности не более 15%.

Для определения задерживающей способности НФ мембраны по микроколичествам различных радионуклидов был приготовлен модельный раствор,

содержащий 10 г/дм³ NaNO_3 , pH=6.0 и индикаторные количества ($\sim 10^5$ Бк/дм³) радионуклидов: ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{60}Co и ^{152}Eu . Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1. Значения задерживающей способности (R) НФ мембраны по радионуклидам ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{60}Co и ^{152}Eu

Радионуклид	^{137}Cs	^{90}Sr	^{60}Co	^{152}Eu
R , %	45 ± 13	95 ± 4.5	98.5 ± 1.0	98 ± 1.5
Форма радионуклида	$\text{Cs}^+ \sim 100\%$	$\text{Sr}^{2+} \sim 100\%$	$\text{Co}^{2+} \sim 100\%$	$\text{Eu}^{3+} \sim 58\%$ $\text{EuNO}_3^{2+} \sim 41\%$ $\text{Eu}(\text{OH})^{2+} \sim 1\%$

Представленные результаты показывают, что наименьшая задерживающая способность НФ мембраны (45%) наблюдается для радионуклида ^{137}Cs , что связано с нахождением радионуклида в растворе в виде однозарядных ионов $^{137}\text{Cs}^+$. Более высокие значения R (95-99%) наблюдаются для многозарядных радионуклидов ^{90}Sr , ^{60}Co и ^{152}Eu .

Метод НФ применяли для очистки модельных растворов, и реальных жидких радиоактивных отходов:

- *вод водоёма В-11 Теченского каскада водоёмов (ТКВ)*
(химический состав модельного раствора: жесткость – 10 мг-экв/дм³; щелочность – 3.8 мг-экв/дм³; Mg^{2+} – 84.5 мг/дм³; Sr^{2+} – 0.65 мг/дм³; Ca^{2+} – 115.2 мг/дм³; Na^+ – 180 мг/дм³; Cl^- – 80 мг/дм³; SO_4^{2-} – 0.65 мг/дм³; pH = 8.2);
- *вод бассейна выдержки ВВЭР 1000*
(химический состав модельного раствора: H_3BO_3 – 20 г/дм³; $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ – 1 мг/л; pH = 4.86);
- *шахтных вод от урана и тория*
(химический состав модельного раствора: Na^+ – 6.7 мг/дм³; K^+ – 4.1 мг/дм³; Mg^{2+} – 15.06 мг/дм³; Ca^{2+} – 75.35 мг/дм³; Cl^- – 6.0 мг/дм³; SO_4^{2-} – 36.8 мг/дм³; HCO_3^- – 201 мг/дм³; общее солесодержание – 315-345 мг/дм³; общая жесткость – 3.76 мг-экв/дм³; pH=7.8);
- *очистки сточных вод радиохимического корпуса ИФХЭ РАН*
(химический состав: общее солесодержание: 0.25 г/дм³, общая жесткость – 2.5 мг-экв/дм³, ХПК – 50 мгО/дм³, pH = 8.3).

Перед началом испытаний в раствор вносили индикаторные количества исследуемых радионуклидов в количестве 10^5 Бк/дм³.

Полученные по результатам экспериментов данные говорят о возможности эффективного удаления ^{90}Sr (80%) из вод водоёма В-11 ТКВ. ^{60}Co удаляется из вод бассейна выдержки ВВЭР 1000 с эффективностью в 92%, тогда как борная кислота практически не задерживается мембраной (8.5%). Эффективность задержания урана и тория из шахтных вод составляет более 98%. Из сточных вод радиохимического корпуса ИФХЭ РАН, с применением НФ мембраны, извлекаются радионуклиды: ^{137}Cs - 68%, ^{241}Am - 99%, ^{152}Eu - 91%.

Полученные результаты говорят о возможности эффективного применения метода НФ для очистки ЖРО.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИФХЭ РАН.

Литература:

1. Darda S. A., Gabbar H. A., Damideh V. et al. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 329, 2021, P. 15–31.
2. Рябчиков Б.Е. // Современная водоподготовка, 2013, С. 680.
3. Пантелеев А.А., Рябчиков Б.Е., Хоружий О.В., Громов С.Л., Сидоров А.Р. // Технологии мембранного разделения в промышленной водоподготовке, 2012, С. 429.
4. Kaptakov V. O., Milyutin V. V., Nekrasova N. A. // Radiochemistry, 2019, Vol. 61, no. 2, P. 203–206.
5. Kaptakov V. O., Milyutin V. V. // Radiochemistry, 2023, Vol. 65, P. 554–559.

МЕМБРАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКОГО СОПОЛИАМИДА ДЛЯ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ БЕЛОКСОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТОВ

А.Д. Каталевский^{1,2}, Н.Н. Смирнова¹

¹ВлГУ им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, ²АО «Владисарт», Владимир, Россия

Преимуществами ароматических полиамидов, определяющими теоретический и практический интерес к полимерам этого класса, являются высокие термические и физико-механические характеристики, что открывает возможность их применения в качестве функциональных и ультрасовременных материалов, в том числе мембран: от газоразделительных до ультрафильтрационных [1-4].

В настоящей работе представлены результаты исследования гибридного материала, включающего ароматический сополиамид (АСПА), синтезированный из смеси дихлорангидридов изофталевой и терефталевой кислот и м-фенилендиамина, и тетраэтоксисилан (ТЭОС) в виде продукта гидролиза в кислой среде.

Исследования разбавленных растворов ТЭОС, АСПА и их смесей методом динамического светорассеяния позволили установить, что в процессе гидролиза в кислой среде средний размер частиц ТЭОС увеличивается с ~1,1 нм до ~5,5 мкм. Средний размер частиц АСПА до введения гидролизата ТЭОС составляет ~2,7 мкм и возрастает после его введения – до 3,3 мкм (рис. 1). Характер кривой распределения свидетельствует о формировании в исследуемых системах полу-взаимопроникающих сеток, т.е. о диспергировании макромолекул полисилоксана в полимерной структуре ароматического сополиамида.

Полученные пленочные образцы были исследованы методами РСА, АСМ, ИК- и КР- спектроскопии.

Изучено влияние состава композиции и условий ее формирования на физико-механические свойства, угол смачивания, водо- и влагопоглощение, относительную диэлектрическую проницаемость.

Показано, что увеличение содержания ТЭОС в композиции до 20 мас.% приводит к возрастанию угла смачивания с 59° (для АСПА) до 71°.

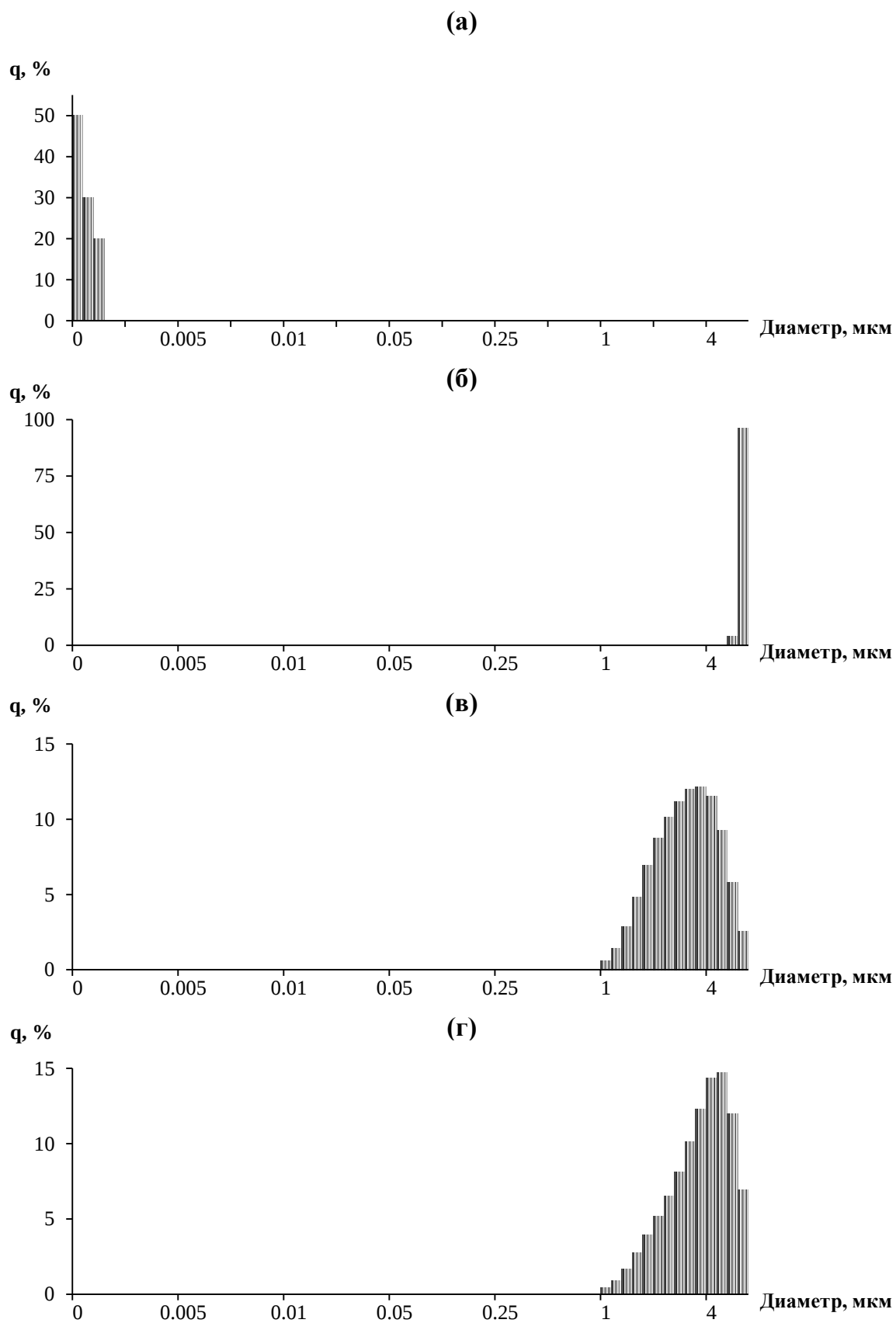


Рисунок 1. Распределение частиц по размерам в растворах ТЭОС (а), гидролизата ТЭОС (б), АСПА (в), смеси АСПА и гидролизата ТЭОС (г); $c_{\text{АСПА}} = 10^{-4}$ М, $T = 25^\circ \text{C}$

На основе исследованных композиций фазоинверсионным методом мокрого формования получены ультрафильтрационные мембраны с отсечением 10 - 100 кДа.

Литература:

1. Bera D., Chatterjee R., Banerjee S. // E-Polym. 2021. V. 21. N. 1. P. 108.
2. Hu M., Hu L., You M., Meng J. // Polymer. 2023. V. 283. P. 126263.
3. Shao S., Zeng F., Long L., Zhu X., Peng L.E., Wang F., Yang Z., Tang C.Y. // Environ. Sci. Technol. 2022. V. 56(18). P. 12811.
4. Gao L.-L., Li P.-P., Li H.-X., Fang Y.-X., Lin Y.-F., Zhan Z.-M., Xu Z.-L. // J. Appl. Polym. Sci. 2022. V. 139(48). N. e53235.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСТРАГИРУЕМЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ МЕМБРАННЫХ ФИЛЬТРОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

И.М. Колганов^{1,2}, П.Г. Царин³, А.Ю. Астахова³, А.А. Егорушкина⁴, Е.Ю. Астахов¹

¹ ООО «Обнинские Фильтры», Обнинск, Россия

² ИАТЭ НИЯУ МИФИ, Обнинск, Россия

³ ООО «НПП Эко-Фильтр», Обнинск, Россия

⁴ ООО «Фарм-Синтез», Боровск, Россия

В технологии жидких лекарственных препаратов важную роль играет стадия асептического розлива. Стерилизующая фильтрация жидкостей основана на способности микрофильтрационных мембран с размером пор 0,2 мкм задерживать практически все известные бактерии.

Безопасность использования является одним из основных требований, предъявляемых к оборудованию при производстве фармацевтических препаратов. В соответствии с нормативными документами (Фармакопея ЕАЭС, Правила надлежащей производственной практики) стерилизующие фильтры должны пройти ряд тестов, в том числе подтвердить низкий уровень экстрагируемых веществ.

Экстрагируемые вещества, то есть соединения, которые могут потенциально выделяться в фильтруемую среду, могут не только химически взаимодействовать с её компонентами, но и впоследствии оказывать влияние на организм пациента. В связи с этим важной задачей является знание их количества и качественного состава.

Были испытаны стерилизующие фильтры на основе мембраны из полиэфирсульфона с размером пор 0,2 мкм марки ЭФП-555-L/0,2-250-A7M производства ООО «НПП Эко-Фильтр» при замачивании в модельных растворителях. Было показано, что общее количество нелетучих веществ, экстрагируемых из фильтров при комнатной температуре, в воде не превышает 35 мг, в этаноле – не более 500 мг, в изопропанолe – не более 400 мг. При этом вклад разных комплектующих фильтра в общее количество экстрагируемых веществ зависел от экстрагента: например, в воде доля веществ, экстрагируемых из мембраны, составляла около 90%, а в изопропанолe – около 57%, а вклад дренажных материалов, составлял 27 и 6%, соответственно. С увеличением температуры количество экстрагируемых веществ возрастало.

Качественный состав экстрагируемых веществ определялся методом ИК-спектроскопии таблеток с бромидом калия путём сопоставления изучаемых спектров со спектрами индивидуальных веществ по характеристическим полосам поглощения. В воде основными экстрагируемыми веществами стали полиэтиленгликоль-200 и поливинилпирролидон, применяемые при изготовлении мембраны из полиэфирсульфона методом фазового разделения, а также продукты деструкции полипропилена, образующиеся при производстве дренажных материалов и каркасов фильтров, а также в технологических процессах сварки фильтрующих элементов. В спиртах к указанным выше классам соединений добавлялись олигомеры полидиметилсилоксана (из уплотнительных колец) и олигомеры полиэфирсульфона.

Биобезопасность водных экстрактов из фильтрующих элементов производства ООО «НПП Эко-Фильтр» была также подтверждена независимыми токсикологическими испытаниями на животных.

Литература:

1. *Рекомендации Коллегии Евразийской экономической комиссии от 1 марта 2021 года № 6 «О Руководстве по асептическим процессам в фармацевтическом производстве».*
2. *Фармакопея ЕАЭС. Экстрагируемые и вымываемые вещества (ОТД 3.2.Р.2.4).*

ОБРАТНЫЙ ОСМОС ДЛЯ ВАЛОРИЗАЦИИ НАНОФИЛЬТРАЦИОННОГО ПЕРМЕАТА НА МОЛОЧНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

А.В. Гавриш, В.А. Кравцов, Г.С. Анисимов, Д.С. Мамай

Северо-Кавказский федеральный университет, Ставрополь, Россия

В молочной промышленности на протяжении последних десятилетий успешнее, чем где-либо, внедряются и используются мембранные технологии – они стали неотъемлемой частью современной молокопереработки. Одним из наиболее значимых направлений является использование нанофильтрации для концентрирования молочной сыворотки. В настоящее время общий объем производимой сыворотки в России и Беларуси приближается к 10 млн т в год. Растет и доля перерабатываемой сыворотки – так, в Беларуси переработке подвергается практически вся произведенная сыворотка [1]. Около 2/3 объема сыворотки при нанофильтрации переходят в пермеат, требующий дальнейшей утилизации или переработки.

Перспективным методом переработки нанофильтрационного пермеата является полишинг [2], представляющий собой дополнительную очистку обратным осмосом, в результате которой получают воду, пригодную для различных технологических применений. Несмотря на то, что этот процесс давно известен в промышленности и даже предлагается инжиниринговыми компаниями в качестве опции к оборудованию для нанофильтрации, он не получил распространения на перерабатывающих сыворотку предприятиях. Кроме того, нам неизвестны академические работы, посвященные детальному изучению этого процесса.

Целью данного исследования был комплексный анализ очистки нанофильтрационного пермеата, включающий: исследование его состава; изучение процесса его обратноосмотической очистки; оценку себестоимости получаемой воды; поиск возможных направлений использования концентрата, образующегося при обратном осмосе. Полученные результаты позволили дать оценку эффективности полишинга и определить перспективы применения его продуктов.

Анализ нанофильтрационного пермеата позволил определить пределы изменения его состава в зависимости от сроков эксплуатации промышленных мембран. Если новые мембранные элементы были преимущественно проницаемы для

минеральных компонентов сырья, то после длительной эксплуатации в пермеате доминирует органическая фракция, преимущественно лактоза (таблица 1).

Таблица 1. Состав пермеатов, полученных фильтрацией молочного сырья через новые и изношенные нанофильтрационные мембраны

Показатели	Новые НФ мембраны	Изношенные НФ мембраны
Сухие вещества, г/100 г	$0,43 \pm 0,10$	$0,32 \pm 0,10$
Зола, г/100 г	$0,2 \pm 0,05$	$0,13 \pm 0,04$
Натрий, мг/кг	200 ± 42	144 ± 61
Калий, мг/кг	597 ± 186	350 ± 108
Магний, мг/кг	$0,8 \pm 1,4$	$1,9 \pm 1,2$
Кальций, мг/кг	$0,0 \pm 0,0$	$6,6 \pm 4,1$
Хлорид, мг/кг	655 ± 230	407 ± 124
Фосфат, мг/кг	199 ± 77	126 ± 34
Общий азот, мг/кг	127 ± 18	86 ± 18
Лактоза, мг/л	1472 ± 686	2028 ± 573

Очистка нанофильтрационного пермеата обратным осмосом в непрерывном режиме на пилотном оборудовании выявила умеренное снижение потока пермеата со временем при концентрировании сырья вплоть до содержания сухих веществ в ретентате 4 % (40 бар, 17 °С). Сделан вывод об отсутствии существенного мембранного загрязнения при исследованных режимах (рисунок 1).

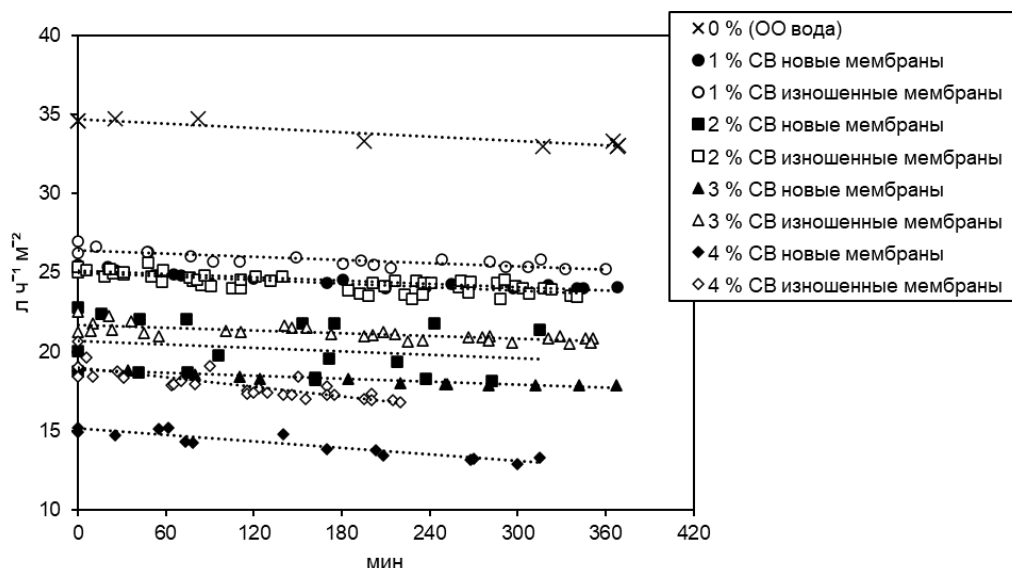


Рисунок 1. Удельный поток обратноосмотического пермеата

В исследовании сравнили себестоимость получения обратноосмотического пермеата, полученного из сетевой воды и из нанофильтрационного пермеата молочного происхождения. В расчет вошли затраты на электроэнергию, сервисные

среды, водоснабжение и водоотведение, моющие средства, амортизацию оборудования и мембранных элементов, оплату труда. Выявлено, что при суточном объеме переработки нанофильтрационного пермеата свыше 110 т (эквивалентно 160–170 т сыворотки) его очистка требует меньших затрат, чем получение обратноосмотической воды из воды централизованного водоснабжения (рисунок 2).

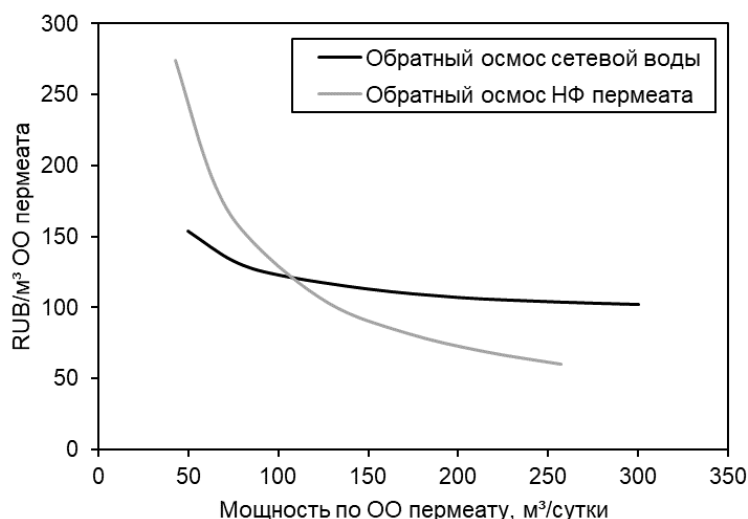


Рисунок 2. Себестоимость обратноосмотической очистки

Ретентат, образующийся при обратном осмосе нанофильтрационного пермеата, содержит композицию солей молока с высоким содержанием калия, пригодную для использования в качестве заменителя поваренной соли. Была разработана технология получения айрана с 50%-ной заменой соли на ретентат обратного осмоса. Продукт рекомендуется для профилактики сердечно-сосудистых заболеваний, возникающих на фоне повышенного употреблением натрия [3]. Соотношение К:Na в продукте составило около 1:1.

Литература:

1. Климова М.Л. // Актуальные вопросы переработки мясного и молочного сырья, 2022, № 17, С. 32–44.
2. Refin M., Germain E., Judd S. // Environmental Technology. 2013. V. 34. № 5. P. 617–627.
3. Aburto N.J., Ziolkovska A., Hooper L. et al. // BMJ. 2013. V. 346. P. f1326.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ МЕМБРАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИМИ КАРКАСНЫМИ СТРУКТУРАМИ

А.И. Кузьмина, М.Е. Дмитренко, А.В. Пенькова

*Международный исследовательский институт интеллектуальных материалов
Южного федерального университета, Ростов-на-Дону, Россия*

Мембраны со смешанной матрицей (МСМ) представляют собой перспективный класс материалов, сочетающих свойства полимерной матрицы, такие как механическая прочность и гибкость, со свойствами модификаторов, которые могут быть как неорганическими, так и органическими. Основная идея МСМ заключается в объединении полезных свойств различных компонентов в одной мембране, добиваясь синергетического эффекта. Важнейшей задачей при создании МСМ является обеспечение совместимости полимера и модификатора. Быстрое развитие мембранных процессов требует поиска новых мембранных материалов.

В данной работе разрабатываются новые МСМ на основе хитозана - перспективного мембранного материала благодаря гидрофильности, способности образовывать пленки, доступности и невысокой стоимости. В качестве модификатора используется металлоорганическая каркасная структура на основе Со – ZIF-67, благодаря уникальной структуре и свойствам. В данной работе были разработаны диффузионные и композиционные мембраны. Структура, морфология и физико-химические свойства разработанных композитов и мембран были изучены различными физико-химическими методами анализа, такими как сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), атомно силовая микроскопия (АСМ), спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и инфракрасная (ИК), термогравиметрический анализ, измерение степени набухания и углов смачивания. Транспортные свойства разработанных мембран были изучены в процессе первапорационной дегидратации изопропанола. Было получено, что использование ZIF-67 в качестве модификатора приводит к изменению транспортных, структурных и физико-химических свойств мембранных материалов.

Таким образом, создание МСМ является перспективным направлением мембранной технологии, позволяя получать материалы с заданными свойствами.

Несмотря на проблемы, связанные с совместимостью, диспергированием и воспроизводимостью, МСМ обладают значительным потенциалом для разнообразных применений в мембранной технологии.

Исследование выполнено при поддержке Программы стратегического академического лидерства Южного федерального университета ("Приоритет 2030").

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА В БИОРЕАКТОРЕ С ВЫНЕСЕННЫМ МЕМБРАННЫМ МОДУЛЕМ

И.В. Катраева¹, Д.А. Ковалев², Ю.В. Литти³, А.Б. Майборода⁴

¹ ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

² Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ, Москва, Россия

³ ФИЦ Биотехнологии РАН, Москва, Россия

⁴ООО «Фазеркрафт», Москва, Россия

На опытно-промышленной установке исследован процесс биологической очистки сточных вод производства поливинилхлорида с использованием культуры галофильных бактерий. Сточные воды подобных производств отличаются высоким содержанием хлорида натрия (25-30 г/л) и содержат в качестве органических загрязнителей 2-хлорэтанол и этиленгликоль. Принципиальная схема опытной установки представлена на рисунке 1. Аэробный биореактор состоял из двух секций объемом 830 и 250 л с рециклом. Вторая секция использовалась в качестве емкости для ультрафильтрационного концентрирования биомассы.

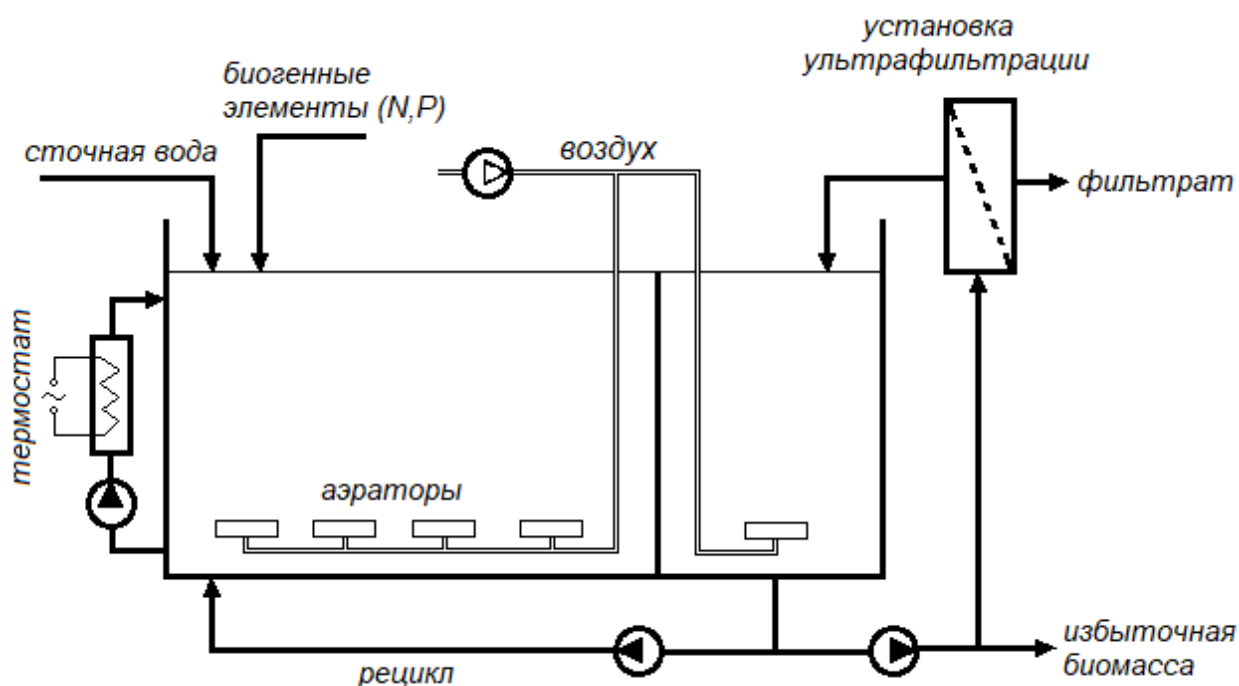


Рисунок 1. Принципиальная схема аэробного биореактора с ультрафильтрационным отделением биомассы

Оптимальное время гидравлического удержания жидкости в биореакторе находится в диапазоне 24-36 ч при расходе воздуха не менее 5 м³/ч на 1 м³ объема

биореактора. В этих условиях биореактор обеспечивал уменьшение содержания общего органического углерода (total organic carbon, TOC) с 1700 до 200 мг/л.

Испытания показали, что ультрафильтрационные полуволоконные мембраны из полисульфона с отсечением 100 кДа стабильно работают в режиме фильтрации «изнутри-наружу» и могут быть применены для концентрирования биомассы, обеспечивая полное отсутствие в фильтрате взвешенных веществ. Фильтроцикл состоял из 10 мин. фильтрации и 2 мин. обратной промывки при скорости тангенциального потока 0,3 м/с и трансмембранном давлении (TMP) в период фильтрации 0,5 бар. В этих условиях удельный поток фильтрата был стабилен и составлял 12 л/ч·м². Степень ультрафильтрационного концентрирования биомассы составила четыре, что позволяло стабильно поддерживать высокую концентрацию биомассы в биореакторе за счет рецикла. Химически усиленную промывку мембран проводили один раз в неделю с использованием раствора гипохлорита натрия с добавлением ПАВ.

Во время опытно-промышленных испытаний на лабораторной ультрафильтрационной установке был изучен процесс концентрирования биомассы из биореактора на полуволоконных мембранах из поливинилхлорида (отсечение – 100 кДа). При скорости тангенциального потока 0,8 м/с и TMP=0,5 бар мембрана из ПВХ позволяет сконцентрировать биомассу в 20 раз. Удельный поток фильтрата в данных условиях составил 32 л/ч·м².

Мембраны из гидрофилизованного поливинилхлорида являются перспективной альтернативой полисульфоновым мембранам. Мембраны из ПВХ демонстрируют высокую проницаемость и хорошо реагируют на химически усиленную промывку, при этом ПВХ отечественного производства существенно дешевле импортного полисульфона.

АРМИРОВАННЫЕ ПОЛЫЕ ВОЛОКНА ДЛЯ ПОГРУЖНЫХ МЕМБРАННЫХ ФИЛЬТРОВ

А.Б.Майборода

ООО «Фазеркрафт», Москва, Россия

Армированная мембрана была изготовлена ООО «Фазеркрафт» путем нанесения покрытия из поливинилхлорида на тканый шнур из полиэфира. Модуль с поверхностью 5 м^2 был установлен вертикально в конце аэробной зоны аэротенка очистных сооружений хозяйственно-бытовых сточных вод (доза активного ила – $2,6 \text{ г/л}$). Фильтрация происходила за счет вакуума во всасывающей линии центробежного насоса. Длительность периода фильтрации составляла 11 мин., длительность обратной промывки 1 мин. Фильтрация воды из аэротенка проводилась в течение двух недель. Через неделю работы установки проницаемость мембраны стабилизировалась на уровне $30 \text{ л/ч}\cdot\text{м}^2$. (Рисунок 1). Суточная производительность погружного модуля в течение второй недели работы составляла $3,6 \text{ м}^3/\text{сутки}$.

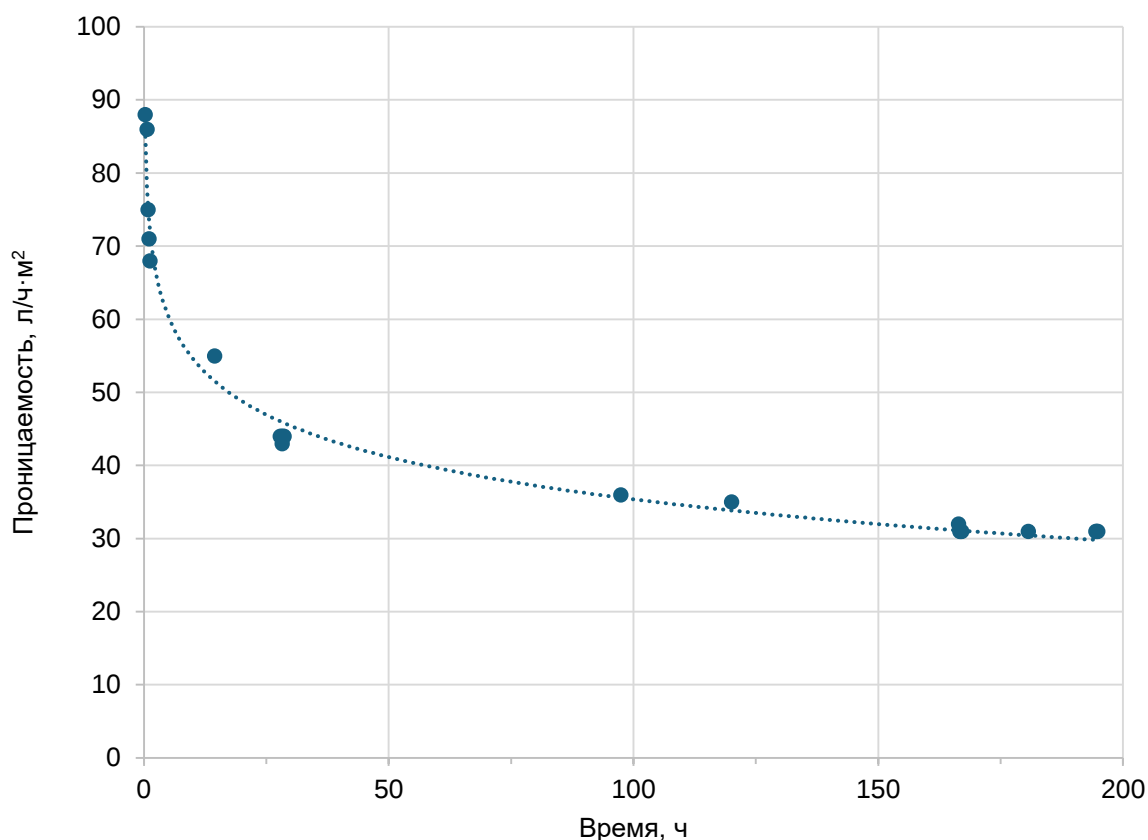


Рисунок 1. Зависимость проницаемости мембраны от времени

Результаты анализа фильтрата приведены в Табл. 1.

Таблица 1. Результаты анализов

№ п/п	Параметр	Единицы измерения	Исходная сточная вода	Вода в аэротенке	Фильтрат после мембраны	Норматив
1	Взвешенные вещества	мг/л	233	2600	< 3	10
2	ХПК	мг О ₂ /л	658	-	17	30
4	Аммоний- ион	мг/л	84	-	< 0,1	0,5
5	Нитрат	мг/л	< 1	-	113	40
6	Нитрит	мг/л	< 0,2	-	0,03	0,08
7	Фосфат	мг/л	20	-	11	0,6
8	Колиформы общие	КОЕ/100 мл	> 10 ⁸	1,8·10 ⁸	1,4·10 ⁵	1000

Химическая потребность в кислороде (ХПК) фильтрата соответствует нормативу для очищенной сточной воды. Мембрана эффективно задерживает взвешенные вещества, т.е. полностью пригодна для отделения активного ила от очищенной воды. Азот и фосфор, присутствующие в воде в виде ионов, мембраной не задерживаются. Концентрации аммония, нитрата и нитрита обусловлены эффективностью биологической очистки в аэротенке. Степень очистки от фосфата составляет 45 %. Более полное удаление фосфат-ионов при помощи мембраны возможно при добавлении в воду алюминий-содержащего коагулянта. Концентрация колиформных бактерий в фильтрате на три порядка меньше, чем в воде аэротенка. Тем не менее, фильтрат нуждается в стерилизации (например, хлорированием).

pH-RESPONSIVE PET TeMs: OBTAINING AND APPLICATION IN THE SEPARATION OF WATER-OIL EMULSIONS

I.B.Muslimova^{1,2}, N.N.Zhumanazar¹, N.A.Asan², G.B.Melnikova^{1,3}, S.A.Chizhik³, M.V.

Zdorovets^{1,2}, O.Güven⁴ and I.V.Korolkov^{1,2}

¹*The Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan*

²*L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan*

³*The National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*

⁴*Hacettepe University, Ankara, Turkey*

This study presents the modification of hydrophobic poly(ethylene terephthalate) track-etched membranes (PET TeMs) by pre-grafting polystyrene (PS), followed by UV-initiated controlled graft polymerization of poly(methacrylic acid) (PMAA) to create pH-responsive membranes. The initial PET TeMs-g-PS had a grafting degree (DG) of $2.6 \pm 0.1\%$ and a contact angle (CA) of $98 \pm 3^\circ$. Optimized PMAA grafting conditions (117 mM PMAA, RAFT agent:initiator ratio of 1:10, 60 min UV irradiation, 10 cm distance) resulted in a DG_{PMAA} of $1.1 \pm 0.06\%$ and a pronounced pH response: CA decreased from 90° at pH 2 to 65° at pH 9. AFM and SEM revealed increased surface roughness (5.1 ± 0.2 nm to 15.4 ± 0.5 nm) and partial densification of the porous structure. Thermogravimetric analysis showed a shift in the main degradation process from $450 \pm 2^\circ\text{C}$ to $452 \pm 1^\circ\text{C}$ with a mass loss of $51 \pm 2\%$, confirming PMAA decomposition.

The pH-responsive membranes demonstrated high separation efficiency $>90\%$ in water-organic emulsion (WOE) separation, with a flux recovery of 91% for the water-in-chloroform emulsion and minimal flux reduction 2% for the chloroform-in-water emulsion. The highest separation flux $800 \text{ L/h} \cdot \text{m}^2$ was observed for the water-in-chloroform emulsion. These results highlight the potential of the developed membranes for efficient WOE separation, antifouling applications, and pH-controlled filtration.

References:

1 Muslimova I.B., Zhatkanbayeva Z.K., Omertasov D.D., Melnikova G.B., Yeszhanov A.B., Güven O., Chizhik S.A., Zdorovets M.V., Korolkov I.V. // Membranes (Basel). 2023. V. 13. P. 523.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НЕРАСТВОРИТЕЛЕЙ В ФОРМОВОЧНЫЙ РАСТВОР НА МОРФОЛОГИЮ И СВОЙСТВА УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН ИЗ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

Е.А. Назаров, Т.А. Глевицкая, Е.С. Бурть, А.В. Бильдюкевич

*Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск,
Беларусь*

Ультрафильтрационные (УФ) мембраны, широко используемые для водоочистки и водоподготовки, получают преимущественно способом мокрого формования [1]. Они обычно характеризуются выраженной асимметричной структурой с большим количеством макропустот — крупных вытянутых пор. Чтобы избежать образования макропустот прибегают к эффективному подходу — повышению вязкости формовочного раствора (ФР), что вызывает замедление диффузии между растворителем и нерастворителем в осадительной ванне и, соответственно, снижение скорости инверсии фазы [2]. Полиакрилонитрил (ПАН) широко используется в качестве материала для получения мембран для различных процессов разделения, вследствие ряда преимуществ: доступность, устойчивость к органическим растворителям, гидрофильность [3]. В литературе сообщалось, что макропустоты в структуре ПАН-мембран в основном нивелировались путем добавления гидрофильных полимеров, например, поливинилпирролидона (ПВП), полиэтиленimina, полиакриловой кислоты [3]. В данной работе проведено исследование влияния добавок воды и глицерина в ФР на основе коммерческого сополимера акрилонитрила, метилакрилата и итаконовой кислоты (ПАН, $\langle M_n \rangle = 145\,000$ г/моль, ООО «АЛАБУГА-ВОЛОКНО») на вязкость ФР, морфологию мембран, а также их транспортные свойства и устойчивость к загрязнению.

Ультрафильтрационные мембраны на основе ПАН были получены методом способом мокрого формования на подложке из нетканого полиэфирного материала. В качестве осадительной ванны выступала вода. Содержание добавки воды в ФР было от 3 до 6 мас.%, глицерина — от 5 до 13 мас.%. В качестве растворителя использовали диметилсульфоксид.

Выявлено, что вода является более жестким осадителем (Ч.О. = 14,2 г/дл) в сравнении с глицерином (Ч.О. = 33,4 г/дл). Установлено, что введение добавок воды и

глицерина в формовочные растворы приводит к увеличению их динамической вязкости: с 21000 до 31300 и 47000 сР для раствора с содержанием 6 мас.% воды или 13 мас.% глицерина соответственно. В случае добавления 6 мас.% воды или 13 мас.% глицерина происходит формирование полностью губчатой структуры без макропустот в поддерживающем слое (рис.1 б, в).

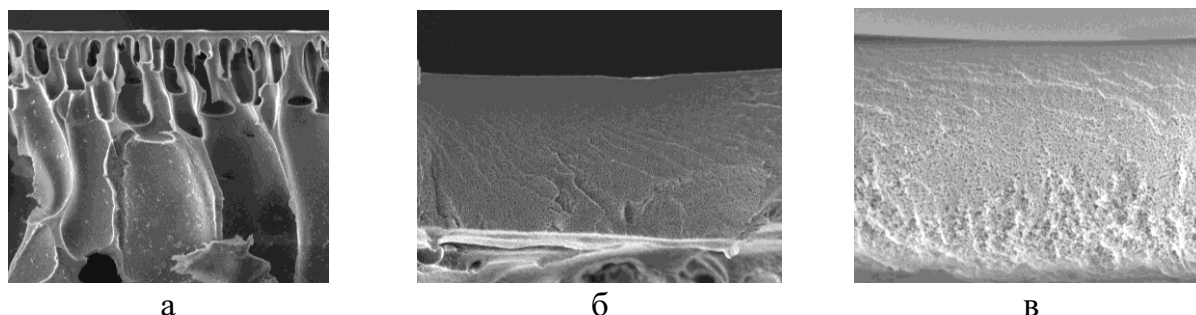


Рисунок 1. СЭМ микрофотографии поперечных сечений ПАН мембран: а – исходная мембрана, б – мембрана из ФР с добавкой 6 мас.% воды, в – мембрана из ФР с 13 мас.% глицерина.

Показано, что введение добавок воды и глицерина в ФР на основе ПАН приводит к снижению удельной производительности по воде (рис. 2 а) вследствие уплотнения структуры (рис.1). Причем в случае воды (более жёсткого осадителя) данных эффект более выражен – наблюдается падение с 345 до 150 л/м²ч, а при добавке глицерина удельная производительность мембран снижается всего лишь на 35 л/м²ч (рис. 2 а). Уплотнение структуры мембран также вызвало повышение коэффициентов задерживания по ПВП К30 и улучшение устойчивости мембран к загрязнению после фильтрации растворов ПВП и лизоцима.

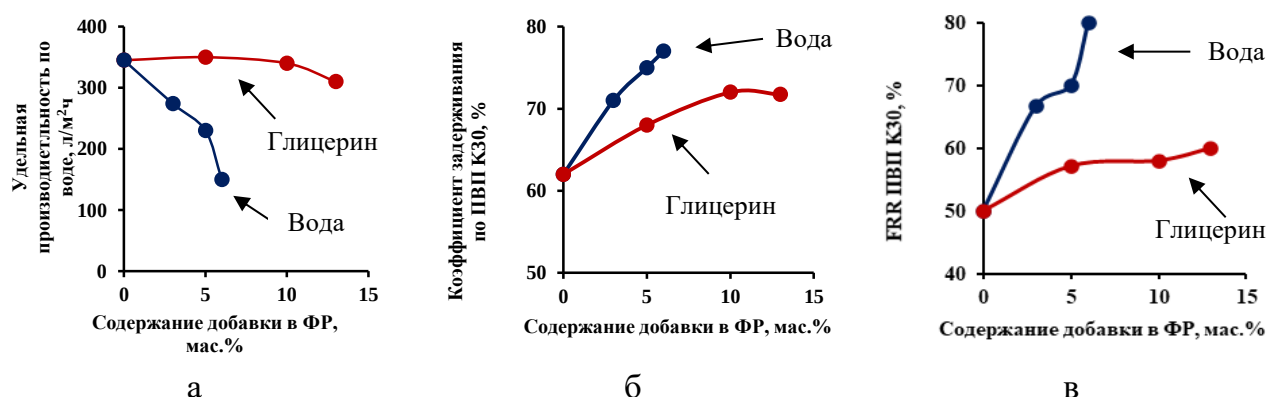


Рисунок 2. Транспортные свойства УФ ПАН с добавкой воды и глицерина: а – удельная производительность по воде, б – коэффициент задерживания по ПВП К30, в – степень восстановления потока после ПВП К30

При этом наблюдается снижение коэффициентов задерживания по ПВП К15 для мембран, полученных из ФР с добавкой глицерина, а также небольшой рост для мембран из ФР с добавкой воды. Установлено, что коэффициенты задерживания по лизоциму также снижаются с введением добавок и повышением их концентраций. Снижение селективности модифицированных ПАН мембран по лизоциму и ПВП К15 обусловлено, вероятно, увеличением размера пор селективного слоя, но снижению пористости. Таким образом, введение добавок воды или глицерина позволяет регулировать структуру и транспортные свойства ПАН мембран, что перспективно для использования данных составов для получения плоских или полуволоконных мембран.

Литература:

1. Tian L., Xing Y., Gao C., Ji S., Gong T., Bai Y., Gan F., Wu Z. // J. Environmental Chemical Engineering. 2024. V. 12, P. 114529.
2. Matveev D., Vasilevsky V., Volkov V., Plisko T., Shustikov A., Volkov A., Bildyukevich A. // J. Environmental Chemical Engineering. 2022. V. 10. P. 107061.
3. Wang, Z. G., Xu, Z. K., & Wan, L. S. // J. Membrane Science. 2006. V. 278. P. 447-456.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МЕМБРАНЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ γ-ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ, ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЛИТИЯ ИЗ ПРИРОДНЫХ РАССОЛОВ МЕТОДОМ НАНОФИЛЬТРАЦИИ

А. А. Степанюк, Т. В. Плиско, Е.С. Бурть, А.В. Бильдюкевич

Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Разработка композиционных мембран для нанофильтрации для извлечения лития из природных рассолов довольно актуальна в свете растущего спроса на литий для производства аккумуляторов и других технологий, связанных с хранением энергии. Основным мешающим ионом при извлечении лития из природных рассолов считается ион магния, поскольку количество ионов магния в природных рассолах обычно в десятки раз больше, чем ионов лития, и они имеют схожие радиусы гидратированного иона (Li^+ - 3,8 Å, Mg^{2+} - 4,3 Å).

Цель работы – разработка композиционных мембран для извлечения лития из смесей его солей с солями магния. В рамках данной работы было предложено два подхода для модификации композиционных мембран, полученных методом межфазной поликонденсации: формирование промежуточного слоя на основе γ-циклодекстрина и введение γ-циклодекстрина в селективный слой на основе полиамида.

Были получены ультрафильтрационные мембраны-подложки из формовочного раствора состава 20% полисульфона (ПС), 0.5% поливинилпирролидона ($M_n=40$ кДа, ПВП К-30), 79.5% N,N-диметилацетамида (ДМАА). Температура приготовления растворов – 120 °С, время приготовления – 5 ч, скорость перемешивания – 800-900 об/мин. Мембраны-подложки получали методом инверсии фаз способом мокрого формования. Мембрану-подложку закрепляли на пластиковой основе и наносился слой γ-циклодекстрина из водного раствора методом адсорбции в режиме перемешивания при контакте с селективным слоем мембраны-подложки в течении 1 часа. Методом прикрепленного пузырька определяли угол смачивания по воде селективного слоя мембран. Установлено снижение угла смачивания по воде с 55° для исходной мембраны-подложки до 46° при увеличении концентрации γ-циклодекстрина в модифицирующем растворе до 5 мас.%, что свидетельствует о гидрофизации поверхности мембраны. Исследование транспортных характеристик

модифицированных ультрафильтрационных мембран показало, что удельная производительность мембран по воде при $\Delta P=0,1$ МПа плавно снижается с $262 \text{ л} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ для исходной мембраны до $123 \text{ л} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ при увеличении концентрации γ -циклодекстрина в модифицирующем растворе с 0,3 до 5 мас. %.

Селективный слой на основе полиамида наносили методом межфазной поликонденсации на ультрафильтрационную мембрану-подложку с адсорбированным слоем γ -циклодекстрина. Для проведения реакции межфазной поликонденсации использовали 4% раствор пиперазина (ПИП) в воде и 0,24% раствор тримезоилхлорида (ТМХ) в нефрасе в качестве мономеров. Мембрану-подложку, которая хранилась в воде, фиксировали в рамке, сначала поверхность мембраны приводили в контакт с водным раствором ПИП и выдерживали 10 с, после чего убирали излишек жидкости с помощью резинового валика. Далее поверхность селективного слоя мембраны приводили в контакт с раствором ТМХ в течение 10 с, после мембрану сушили при температуре 80°C в течение 5 минут. Транспортные характеристики полученных мембран исследовали в процессе нанофильтрации при трансмембранном давлении 0,5 МПа. Для изучения задерживания ионов использовали два раствора солей: MgSO_4 с концентрацией $2 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ и LiCl в концентрации $1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$. Установлено, что при формировании промежуточного слоя на основе γ -циклодекстрина удельная производительность по воде характеризуется максимумом при концентрации γ -циклодекстрина в модифицирующем растворе $1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ и достигает $112 \text{ л} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$. Показано, что в процессе нанофильтрации индивидуальных солей (MgSO_4 и LiCl) коэффициент задерживания по сульфату магния увеличивается с 92% до 98%, а по хлориду лития уменьшается с 38% до 22% по сравнению с исходной мембраной.

Исследована зависимость фактора разделения $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^{+}$ от концентрации γ -циклодекстрина в модифицирующем растворе при формировании промежуточного слоя в процессе нанофильтрации смеси солей сульфата магния и хлорида лития с общей концентрацией $5 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ и массовым соотношением ионов $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^{+} = 18$. Установлено, что максимум фактора разделения 34 наблюдается при концентрации γ -циклодекстрина в модифицирующем растворе 0,3 мас. %.

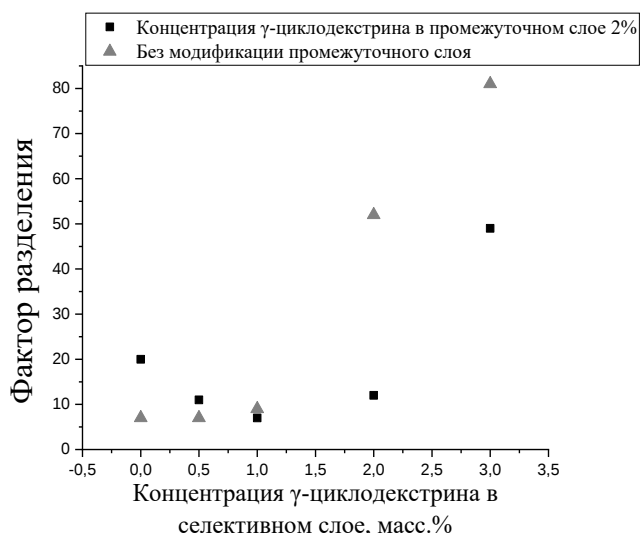


Рисунок 1. Зависимость фактора разделения смеси солей (MgSO_4 и LiCl) с общей концентрацией $5 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ и массовым соотношением $\text{Mg/Li} = 18$ от концентрации γ -циклодекстрина в модифицирующем растворе

Было изучено совместное влияние промежуточного слоя на основе γ -циклодекстрина и добавки γ -циклодекстрина в селективном слое на транспортные свойства композиционных мембран для нанофильтрации. В качестве модифицирующего раствора для получения промежуточного слоя был выбран раствор с концентрацией γ -циклодекстрина 2 мас.%, а содержание γ -циклодекстрина в растворе ПИП при формировании полиамидного слоя методом межфазной поликонденсации составила 0,5, 1, 2 и 3 мас.%. Установлено, что максимум удельной производительности по воде достигается при концентрации 2 мас.% в растворе ПИП и составляет $40 \text{ л} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ при $\Delta P = 0,5 \text{ МПа}$. Показано, что фактор разделения растёт с ростом концентрации γ -циклодекстрина в растворе пиперазина с 11 до 49 (рис. 1). Установлено влияние введения γ -циклодекстрина только в селективный слой композиционной мембраны. Для проведения межфазной поликонденсации использовали раствор 4% пиперазина в воде с добавлением γ -циклодекстрина (0,5%, 1%, 2% и 3%), и 0,24% тримезоилхлорида в нефрасе. Выявлено, что с ростом концентрации γ -циклодекстрина в растворе ПИП удельная производительность по воде проходит через максимум при концентрации 1 мас.% γ -циклодекстрина в водном растворе и достигает $42,5 \text{ л} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ при $\Delta P = 0,5 \text{ МПа}$. Показано, что фактор разделения $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^{+}$ увеличивается с ростом концентрации γ -циклодекстрина в растворе ПИП с 7 до 81 (рис. 1).

ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ МИКРОГЕЛЕЙ ПОЛИ(N-ИЗОПРОПИЛАКРИЛАМИД) /ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ

А.А. Федоренко¹, Т.В. Плиско¹, С.В. Костюк², Е.С. Бурть¹, А.В. Бильдюкевич¹

¹*Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь*

²*Sorbonne Universite, CNRS, IPCM, Equipe Chimie des Polymeres, Paris, France*

Одним из перспективных направлений современных мембранных технологий является разработка мембран, которые могут претерпевать обратимые структурные изменения в ответ на внешние стимулы, такие как изменение температуры или pH. К таким мембранам можно отнести мембраны-подложки, модифицированные умными микрогелями, нанесенными на ее поверхность и поры, что обеспечивает отклик на внешние стимулы [1]. Использование микрогелей обусловлено возможностью варьировать их свойства в широких пределах, точно контролировать их размеры и параметры изменений в окружающей среде, которые будут приводить к переходу микрогеля из набухшего состояния в коллапсированное [2]. Одним из наиболее часто используемых мономеров для создания термочувствительных микрогелей является N-изопропилакриламид (NIPAM). Однако, из-за неспецифических взаимодействий на таких микрогелях может происходить адсорбция белков, что приводит к снижению устойчивости мембран к загрязнению в процессе разделения белковых смесей. Одним из возможных решений этой проблемы является введение полиэтиленгликоля (ПЭГ) в микрогели на основе NIPAM, что увеличивает гидрофильность их поверхности и снижает адсорбцию белков [3]. Таким образом, целью данной работы являлось создание мембран, модифицированных термочувствительными микрогелями на основе NIPAM с добавлением ПЭГ, которые обладают свойством самоочищения благодаря изменению размера пор и проницаемости в зависимости от температуры питающей среды.

Микрогели были получены методом миниэмульсионной радикальной полимеризации. В качестве мономеров использованы NIPAM и ПЭГ с концевой метакрилатной группой с молекулярной массой 500 г·моль⁻¹ в соотношении 10:1. Сшивающим агентом выступал N,N'-метиленбисакриламид в количестве 1 % от химического количества мономеров.

В качестве мембраны-подложки была выбрана ультрафильтрационная мембрана на основе полисульфона с номинальным молекулярно-массовым пределом отсека 300 кДа (ПС-300), разработанная Институтом физико-органической химии НАН Беларуси. Иммобилизацию микрогелей на поверхности мембраны-подложки проводили в режиме тупиковой ультрафильтрации водных растворов, содержащих 0,057 или 0,113 мас.% синтезированных микрогелей, поливиниловый спирт ($M_n=27$ кДа), глутаровый альдегид и соляную кислоту при трансмембранном давлении 0.1 МПа. Затем модифицированные мембраны импрегнировали глицерином и сушили при 50 °С, что приводило к сшиванию матрицы поливинилового спирта и фиксации микрогелей на поверхности и в порах мембраны. Показано, что модификация мембраны-подложки ПС-300 приводила к увеличению гидрофильности поверхности селективного слоя мембраны. Так, краевой угол смачивания для немодифицированной мембраны ПС-300 составлял $39\pm 2^\circ$, а для мембраны, модифицированной микрогелем (0,113 мас.%), – $25\pm 2^\circ$.

Установлено, что модификация приводила к значительному снижению удельной производительности мембран – с 2400 ± 150 л / м² ч для ПС-300 до $30\pm 0,5$ л / м² ч для мембраны, модифицированной микрогелями при концентрации 0,057 мас.%, и $23\pm 3,6$ л / м² ч для мембраны, модифицированной микрогелями при концентрации 0,113 мас.%. Методом динамического светорассеяния установлено, что при 20 °С средний диаметр микрогелей составляет 375 нм, при увеличении температуры до 50 °С средний диаметр микрогелей уменьшается до 115 нм. Уменьшение размеров частиц микрогеля, связано с наличием НКТС у системы поли(NIPAM-*co*-ПЭГ)–вода, что приводит к сжатию макромолекулы из-за конформационного перехода “набухший клубок-глобула” и уменьшению объема частиц микрогелей.

На рисунке 1 приведена зависимость коэффициента проницаемости мембран по воде (L_v^0), учитывающего вязкость фильтруемой среды, и коэффициента задерживания по бычьему сывороточному альбумину ($R(\text{БСА})$) от температуры питающей среды. Рост L_v^0 с ростом температуры согласуется с коллапсом микрогеля, который происходит при температуре порядка 35 °С и достигает своего максимума при 50 °С, при этом поры мембраны «открываются». Противоположная тенденция наблюдается для $R(\text{БСА})$. При 20 °С $R(\text{БСА})$ составил 65 и 45 % для мембраны, модифицированной растворами,

содержащими 0,113 и 0,057 мас.% микрогелей, соответственно. Увеличение температуры до 40 °С приводило к снижению $R(\text{БСА})$ практически до нуля. Поскольку при этой температуре денатурация белка не происходит, можно утверждать, что изменение $R(\text{БСА})$ является следствием температурного отклика мембраны.

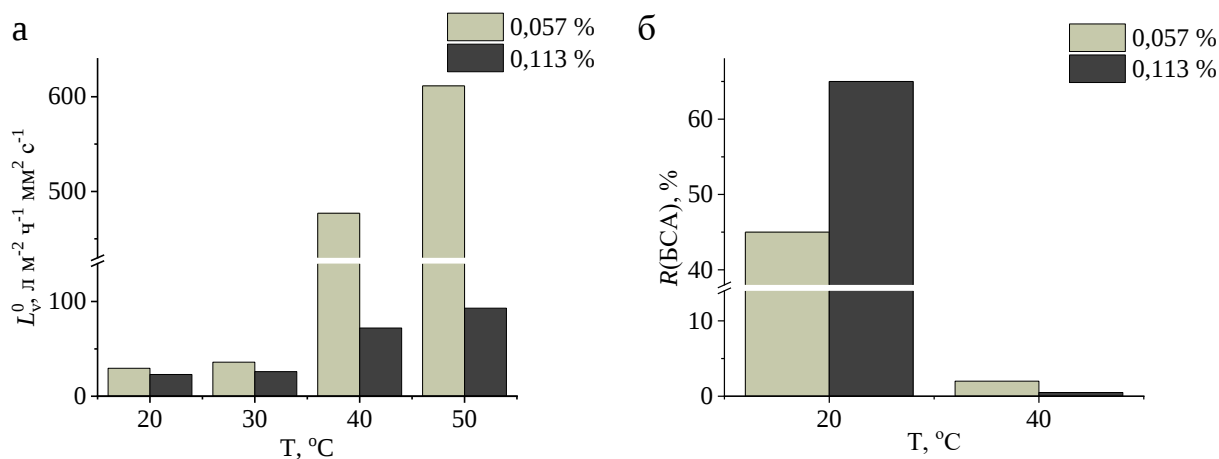


Рисунок 1. Зависимость коэффициента проницаемости по воде (L_v^0) (а) и коэффициента задерживания (б) по бычьему сывороточному альбумину (R) композиционных термочувствительных мембран от температуры.

Отмывку мембран после фильтрации БСА осуществляли в режиме ультрафильтрации дистиллированной воды при температуре 50 °С в течение 15 минут при $\Delta P = 0.1$ МПа. Степень восстановления потока после фильтрации (FRR) обеих мембран составила 100 % по сравнению с 50% для исходной мембраны ПС-300. Таким образом, полученные термочувствительные мембраны способны к самоочищению при повышении температуры, благодаря чему их отмывка может осуществляться без использования дополнительных химических реагентов.

Литература:

1. Uredat S., Gujare A., Runge J., Truzzolillo D., Oberdisse J., Hellweg T. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2024. V. 26. P. 2732-2744.
2. Plamper F.A., Richtering W. // Acc. Chem. Res. 2017. V. 50. P. 131–140.
3. Trongsatitkul T., Budhlall B.M. // Colloids Surf., B. 2013. V. 103. P. 244–252.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛОВОЛОКОННЫХ МЕМБРАН ДЛЯ НАНОФИЛЬТРАЦИИ С ПРОМЕЖУТОЧНЫМ СЛОЕМ ИЗ АРОМАТИЧЕСКОГО ДЕНДРИМЕРА

С. С. Шиканов, Т. В. Плиско, Т. А. Глевицкая, А. В. Бильдюкевич

Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Структура и транспортные свойства композиционных мембран для нанофильтрации, полученных методом межфазной поликонденсации (МП), зависят от поверхностных свойств ультрафильтрационной (УФ) мембраны-подложки (средний размер пор, степень пористости, степень шероховатости, степень гидрофильности). Одним из способов оптимизации морфологии поверхности и размера пор УФ мембраны-подложки является нанесение промежуточных слоев из различных полимеров. Показано, что перспективными материалами для модификации поверхности мембраны-подложки являются дендримеры, характеризующиеся симметричным и разветвленным строением макромолекул, например, жесткоцепные дендримеры на основе ароматических соединений [1, 2].

В работе использованы полуволоконные мембраны из полиэфирсульфона (ПЭС) с номинальным молекулярно-массовым пределом отсечения 20, 100 и 300 кДа (ПЭС-20, ПЭС-100, ПЭС-300) производства Института физико-органической химии НАН Беларуси. На их основе разработаны полуволоконные мембраны для нанофильтрации с селективным полиамидным (ПА) слоем, полученным методом межфазной поликонденсации (МП) с промежуточным слоем из дендримера G4DN ароматического строения (рис. 1). В качестве аминного и ацильного реагентов при проведении МП использованы пиперазин (раствор в воде) и тримезоилхлорида (ТМС) (раствор в н-гексане), соответственно. Разработана оригинальная методика синтеза амидного органического дендримера на основе 1,5-диаминонафталина, ацилированного хлорангидридом 3,5-бис(N-трифторацетамидо)бензойной кислоты (G4DN), который использовался для модификации поверхности селективного слоя полуволоконных мембран-подложек.

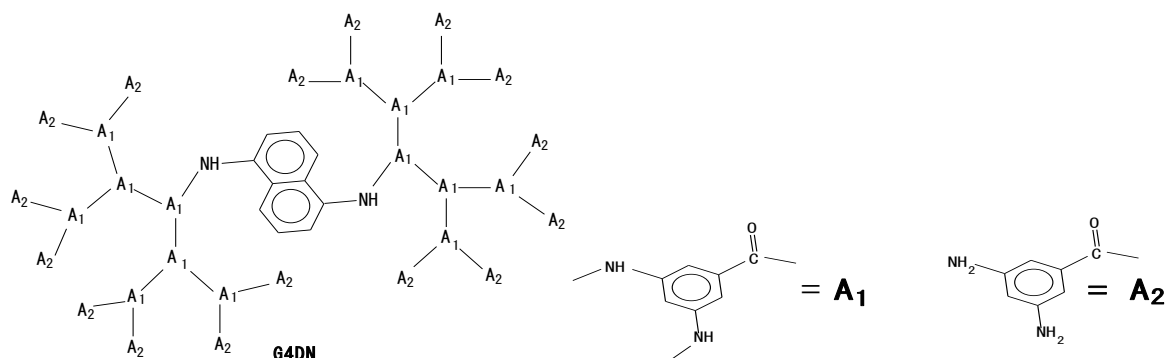


Рисунок 1. Структура дендримера G4DN

Установлено, что формирование слоя из ароматического дендримера на поверхности селективного слоя мембраны-подложки ПЭС-300 приводит к снижению угла смачивания по воде с $50 \pm 2^\circ$ до $29 \pm 2^\circ$ и увеличению параметров среднеарифметической (R_a) и среднеквадратичной (R_q) шероховатости поверхности с 4,98 и 6,32 нм до 8,04 и 10,49 нм, соответственно. Увеличение степени шероховатости поверхности обусловлено формированием глобулярных образований дендримера на поверхности селективного слоя мембраны-подложки ПЭС-300, которые частично перекрывают поры селективного слоя (рис. 2 а, в).

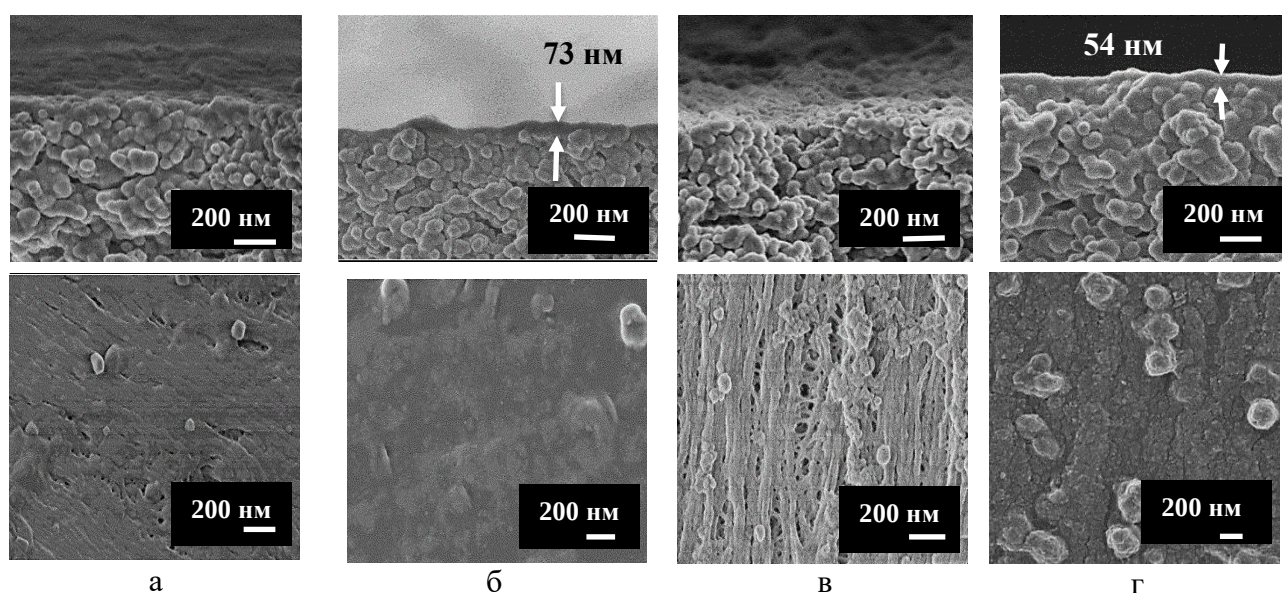


Рисунок 2. Микрофотографии скола и поверхности селективного слоя полволоконных мембран, полученных методами сканирующей электронной микроскопии: а – ПЭС-300, б – ПЭС-300+ПА, в – ПЭС-300+G4DN, г – ПЭС-300+G4DN+ПА

Показано, что данные изменения свойств мембраны-подложки приводят к уменьшению толщины ПА селективного слоя, полученного методом МП, с 74 до 54 нм (рис. 2 б, г). Установлено, что при нанесении промежуточного слоя из ароматического

дендримера размер глобулярных образований ПА увеличивается и степень шероховатости поверхности возрастает (с 4,94 и 6,73 нм для ПЭС-300+ПА до 13,82 и 18,16 нм для композиционной мембраны ПЭС-300+G4DN+ПА) (рис. 2 б, г). Выявлено, что формирование промежуточного слоя из дендримера снижает угол смачивания по воде поверхности селективного слоя композиционных мембран с $38 \pm 2^\circ$ до $26 \pm 2^\circ$ за счет включения гидрофильных аминных групп дендримера в ПА селективный слой.

Найдено, что иммобилизация ароматического дендримера на поверхности пористой мембраны из полиэфирсульфона (ПЭС-300) приводит к увеличению удельной производительности композиционных мембран по воде (с 47 до 80 л·м⁻²·ч⁻¹ при трансмембранном давлении 0,5 МПа) и растворам солей и органических калибрантов (табл. 1).

Таблица 1. Транспортные свойства нанофильтрационных полуволоконных мембран

Параметр	H ₂ O	MgSO ₄	Na ₂ SO ₄	MgCl ₂	CaCl ₂	NaCl	ПЭГ -200 ¹	ПЭГ -300 ¹	СДМ ²	Саха- роза	Вит. B12
ПЭС-300 + ПА											
R, %	-	>99	>99	97	89	62	81	>99	90	>99	83
J, л·м ⁻² ·ч ⁻¹	47	40	35	42	48	66	49	49	49	51	53
ПЭС-300 + G4DN + ПА											
R, %	-	>99	>99	93	88	49	84	>99	96	>99	>99
J, л·м ⁻² ·ч ⁻¹	80	53	57	45	64	72	70	60	79	72	67

¹полиэтиленгликоль -200 и 300 (M_n=200 и 300 г·моль⁻¹); ²- сульфодиметоксин

Это обусловлено уменьшением толщины селективного полиамидного слоя, повышением степени гидрофильности и увеличением шероховатости поверхности, что увеличивает эффективную площадь мембраны (рис. 2 б, г). Установлено увеличение коэффициентов задерживания композиционных мембран по ПЭГ-200, сульфадиметоксину и витамину B12, при сохранении высоких коэффициентов задерживания по солям, ПЭГ-300 и сахарозе при модификации мембран (табл. 1).

Литература:

1. Bingbing Yuan, Shengchao Zhao, Ping Hu, Jiabao Cui¹ & Q. Jason Niu. // Asymmetric polyamide nanofilms with highly ordered nanovoids for water purification. // Nature Communications. November 30, 2020. V. 11(1). p. 1-76.
2. Yuan Gao, Ana M. Saenz de Jubera, Benito J. Mariñas, * and Jeffrey S. Moore. // Nanofiltration Membranes with Modified Active Layer Using Aromatic Polyamide Dendrimers. // Advanced functional materials. 2012. P. 1-10.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕМБРАННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД КРАХМАЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА

А.Л. Яскевич, В.П. Касперчик, Т.А. Глевицкая, А.В. Бильдюкевич

ГНУ «Институт физико-органической химии НАН Беларуси», Минск, Россия

Мембранные технологии достаточно широко используются в микробиологической промышленности для выделения питательных веществ и очистки различных сред от нежелательных загрязнений. При этом для устойчивой работы мембранного оборудования приходится решать не только задачи по подбору оптимального номинала и материала используемых мембран, но и проводить дополнительные исследования по предварительной очистке, определению физико-химических характеристик и фракционного состава разделяемых сред.

В данной работе была исследована возможность концентрирования питательных веществ из сточных вод крахмального производства и очистки воды от органических веществ для повторного использования в производственном цикле.

Предварительную очистку сточных вод проводили с помощью центрифугирования (ЦФ) на лабораторной центрифуге BeckmanAllegraX-30. Надосадочную жидкость отделяли и подвергали дальнейшим исследованиям. Установлено, что оптимальным является режим ЦФ на скорости 4200 мин⁻¹ в течение 10 минут. При этом массовая доля сухого остатка составила 0,22%. Доведение рН сточных вод с 3,5 до 7,15 приводило к возрастанию доли сухого остатка, выделенного после ЦФ, до 0,31%.

Содержание органических веществ в образцах (ТОС) исследовали с помощью анализатора aj-Analyzer multi N/C UV HS; multiWin 4.09.

Данные по очистке 4-х различных партий сточных вод крахмального производства приведены в таблице. Содержание сухих веществ (СВ) в сточных водах составляло: от 0,67% до 3,6%, рН=2,43-3,78.

Исследована возможность более глубокой предварительной очистки сточных вод с использованием фильтр-картонов (ФК) с толщиной фильтрации 0,15 мкм. Установлено, что поток фильтрации сточных вод партии 1 через ФК при 0,1 МПа через 10 минут составлял 6 л/(м²ч), а использование ЦФ перед ФК позволило увеличить его до 1152 л/(м²ч).

Для выделения из сточных вод растворенных веществ использовали ультрафильтрационные (УФ) мембраны, более эффективными оказались мембраны из регенерированной целлюлозы с НММП 10 кДа – РЦ-10 (ИФОХ НАН Беларуси). Наиболее тонкой очистки сточных вод достигали с помощью нанофильтрационных (НФ) мембран На-РМ (РМ «Нанотех»).

Таблица 1. Характеристики сточных вод до и после очистки

Образец	Способ обработки	рН	Мутность, NTU	СВ, %	ТОС, г/дм ³	Р, МПа	Ж _{ср} , л/(м ² ч)
Партия 1	Исходная	3,50	4890	0,67	-	-	-
	ЦФ, 4200 мин ⁻¹	3,60	113	0,43	3,87	-	-
	ФК(0,15)	3,60	22	-	-	0,1	6
	ЦФ-ФК(0,15)		7,8	-	-	0,1	1152
	ЦФ-УФ, РЦ-10		1,14	-	2,26	0,3	17
	ЦФ-НФ		0,20	-	0,69-0,94	0,65	13
	ЦФ, 4200 мин ⁻¹	5,90	16	0,43	2,53	-	-
	ЦФ-УФ, РЦ-10		1,2	-	1,36	0,3	15
	ЦФ-НФ		0,20	-	0,40-0,74	0,65	12
Партия 2	Исходная	3,78	10000	3,33	-	-	-
	ЦФ, 4200 мин ⁻¹	3,70	426	1,95	7,58	-	-
	ЦФ-УФ, РЦ-10		12	-	5,03	0,3	6
	ЦФ-НФ		0,35-0,65	-	0,56-0,61	0,65	7
Партия 3	Исходная	2,43	10000	3,57	-	-	-
	ЦФ, 4200 мин ⁻¹	2,46	391	1,52	6,42	-	-
	ЦФ-УФ, РЦ-10		10	-	5,57	0,3	10
	ЦФ-НФ		0,12-0,18	-	1,16-1,20	0,65	8
Партия 4	Исходная	3,63	10000	3,58	-	-	-
	ЦФ, 4200 мин ⁻¹		404	1,79	8,68	-	-
	ЦФ-НФ		0,23	-	1,22-1,26	0,65	7,6
	ЦФ-ФК(0,15)		89	-	7,90	-	-
	ЦФ-ФК(0,15)-НФ		0,20	-	1,09-1,10		8,3

Установлено, что на транспортные характеристики как УФ, так и НФ мембран существенно влияет изменение состава каждой партии сточных вод. Следует отметить, что содержание СВ в партии 1 отличалось от содержания СВ в партиях 2-4 более чем в 5 раз. Таким образом, результаты исследований можно разделить на 2 основных группы: для партий с низким (0,67%) и высоким (3,3-3,6%) содержанием сухих веществ.

Для партии 1 с низким содержанием СВ для УФ мембран РЦ-10 степень удаления органических веществ составляет ~40%. Наибольшая степень очистки фиксируется для НФ мембран (более 80%). Установлено, что увеличение рН питающего раствора до 5,9

приводит к снижению средней производительности мембран с 17 до 15 л/м²ч (РЦ-10) и с 13 до 12 л/м²ч (НА-РМ). При этом увеличивается степень удаления органических веществ до 46% для РЦ-10 и до 84% для НА-РМ.

Для партий 2-4 с высоким содержанием СВ (3,3-3,6 %) транспортные характеристики УФ и НФ мембран значительно ухудшились. В частности, средняя производительность мембран РЦ-10 упала с 17 до 6 л/(м²ч). Степень очистки от органических веществ для УФ мембран также снизилась и не превышала 30%. Очевидно, что в этих условиях очень низкие скорость фильтрации и степень очистки от органических соединений делают неприемлемым использование УФ мембран для очистки сточных вод крахмального производства. Дальнейшие исследования очистки сточных вод были продолжены с использованием НФ мембран. Установлено, что предфильтрация сточных вод после ЦФ на плотном ФК (0,15 мкм) приводит к увеличению начальной производительности НФ мембран примерно на 30%. Однако, средняя производительность за весь цикл фильтрации (для степени концентрирования $n = 5$) возрастает не более, чем на 10%.

Таким образом, количественная очистка сточных вод мембранными методами от органических соединений зависит, прежде всего, от исходного содержания СВ и степени отбора фильтрата. Для процесса НФ при исходном содержании СВ 3,3-3,6% и степени отбора фильтрата 80% остаточное содержание органических веществ в фильтрате снижается до 1,5 г/л. Более глубокая степень очистки сточных вод от органических и неорганических загрязнений может быть достигнута при использовании обратноосмотических мембран.

ОСОБЕННОСТИ МЕМБРАННОЙ ОЧИСТКИ НАТРИЕВОЙ СОЛИ СУЛЬФАТА АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

В.П. Касперчик, А.Л. Яскевич, А.В. Бильдюкевич

ГНУ «Институт физико-органической химии НАН Беларуси», Минск, Беларусь

Применение натриевой соли сульфата ацетата целлюлозы (Na-САЦ) перспективно как для производства различных форм фармацевтических препаратов, так и при очистке сильно загрязненных вод, благодаря особенностям физико-химических свойств и хорошей биологической совместимости этого полимера. Сульфатные группы в составе сложного смешанного эфира целлюлозы придают ему свойства сильного полиэлектролита с высокой растворимостью в воде [1]. После проведения этерификации реакционная среда помимо основного компонента (1-2 %) содержит более 10% сульфатов и ацетатов, которые необходимо удалить практически полностью. Наиболее приемлемым методом очистки синтезированного полимера от балластных солей является ультрафильтрация, так как ацетаты и сульфаты натрия, присутствующие в реакционной среде, так же легко переосаждаются неводными растворителями, как и целевой компонент [2].

В данной работе была исследована и оптимизирована ультрафильтрационная очистка реакционных сред, содержащих Na-САЦ со средневязкостной молекулярной массой 39000-46000 Да. Были использованы следующие ультрафильтрационные мембраны: 1 образец из регенерированной целлюлозы (РЦ) MFG1 M10 (Alfa Laval, Дания) с НММП=10 кДа и 2 образца из полиэфирсульфона (ПЭС) UPM-20 и UPM-50 (АО РМ «Нанотех», Россия) с НММП=20 и 50 кДа, соответственно. Исследование транспортных характеристик мембран проводили в фильтрационных ячейках с радиальным перемешиванием (200-300 об/мин) при рабочем давлении от 0,1 до 0,3 МПа.

В результате проведенных исследований мембранного концентрирования и очистки реакционных сред, содержащих Na-САЦ, установлено, что оптимальным является проведение ультрафильтрации на мембранах с НММП от 10 до 20 кДа. При дальнейшем увеличении номинала мембран (до 50 кДа) становятся существенными потери целевого продукта. Увеличение рабочего давления свыше 0,25 МПа практически не приводит к увеличению удельной производительности

ультрафильтрации (J). В режиме прямого концентрирования J остается практически постоянной до степени концентрирования $n=3$. В дальнейшем наблюдается ее незначительное падение при достижении предельной степени отбора фильтрата ($n=4$). На этом основании была предложена следующая схема глубокой очистки Na–САЦ. На первом этапе производилось концентрирование реакционной среды до максимального возможного значения. Дальнейшая очистка полученного концентрата производилась посредством 6-кратной диафильтрации с разбавлением до половины исходного объема. Предложенный режим проведения процесса очистки Na–САЦ обеспечил необходимый уровень удаления балластных солей и позволил сократить расход обессоленной воды более чем в 2 раза. Установлен достаточно сложный характер изменения производительности мембран в процессе очистки реакционной среды (рисунок 1).

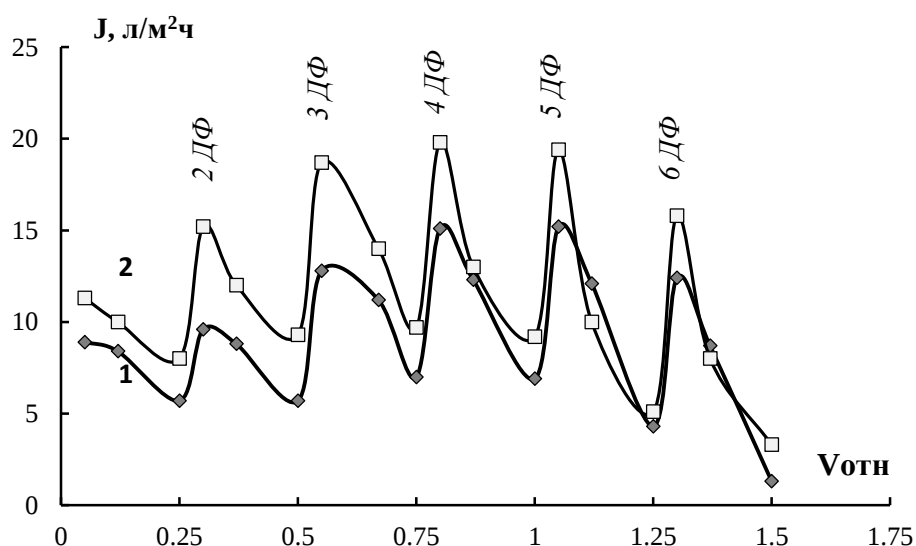


Рисунок 1. Изменение удельной производительности ультрафильтрационных мембран (J) при очистке реакционной среды, содержащей Na–САЦ, в зависимости от $V_{отн}$: 1 – MFG1 M10, 2 – UPM-50

Относительный объем воды ($V_{отн}$), затраченный на очистку, определяли как отношение общего объема воды, затраченного на диафильтрацию, к первоначальному объему реакционной смеси. При каждом последующем разбавлении полученного концентрата водой в 2 раза происходило резкое увеличение J для всех исследованных

нами мембран. При этом производительность мембран в 2-3 превышала начальное значение производительности при прямом концентрировании. Наибольших значений эти резкие увеличения производительности достигали на 3-5 диафильтрациях. По всей видимости, это связано с тем, что Na-САЦ является сильным полиэлектролитом и по мере удаления балластных солей из очищаемого раствора меняется характер взаимодействия полимера с матрицей мембраны. В результате производительность мембран прогрессирующе возрастает, а в конце очистки (6-я диафильтрация) начинает падать. Последнее является следствием полиэлектролитного торможения потока в обессоленных растворах сильных полиэлектролитов [3].

На основании проведенных лабораторных исследований разработана и изготовлена ультрафильтрационная установка, обеспечивающая концентрирование (в 3,5- 4,0 раза) и очистку 700 л раствора Na–САЦ за 1 рабочий цикл.

Литература:

1. *Гринишпан Д.Д., Савицкая Т.А., Цыганкова Н.В., Макаревич С.Е., Третьякова С.М., Невар Т.Н.* // Химические проблемы создания новых материалов и технологий, Сб.ст. Вып.3, Минск, БГУ, 2008.
2. А.с. 98120318/28 Россия, МПК7В 01 D 61/00. № 98120318/28; Заявл. 12.11.1998; Оpubл. 27.08.2000.
3. *Касперчик В.П., Бильдюкевич А.В.* // Хим.-фарм. журн., 1995, Т. 29, С.62-64.

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИКАРБОНАТНЫХ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН, ДОПИРОВАННЫХ ОКСИДОМ ГРАФЕНА

А.М.Жумабаев, А.А. Казибай, А.А. Алманов, А.А. Машенцева

Институт ядерной физики, Алматы, Республика Казахстан

Трековые мембраны на основе поликарбоната (ПК ТМ) являются перспективными материалами для различных технологических применений, включая фильтрацию и электрохимию. Одним из ключевых этапов их получения является процесс трековой обработки и последующего химического травления, обеспечивающий формирование пористой структуры. В настоящей работе представлены особенности формирования пор в поликарбонатных мембранах, допированных оксидом графена (ОГ).

ПК ТМ были получены методом ионного облучения с последующим химическим травлением в растворе NaOH при температуре 85 ± 1 °C. Для модификации мембран использовался раствор оксида графена в дихлорметане, который вносился в исходную поликарбонатную матрицу перед облучением. Морфология и структура мембран изучались методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) и измерения контактного угла смачивания.

СЭМ-анализ показал формирование равномерной пористой структуры с цилиндрическими порами. Диаметр пор увеличивался с ростом времени травления, достигая значений 290–330 нм при 180 секундах травления. При этом присутствие оксида графена влияло на кинетику травления, приводя к изменению формы пор. ЭДС-спектроскопия подтвердила наличие углерода и кислорода в мембранах, свидетельствующих о включении оксида графена в их структуру. Измерения контактного угла смачивания выявили изменение гидрофильности мембран в зависимости от концентрации ОГ.

Оптимизация условий химического травления позволяет получать поликарбонатные трековые мембраны с контролируемыми параметрами пористой структуры. Включение оксида графена оказывает влияние на морфологические свойства мембран, что открывает перспективы для их использования в электрохимии,

катализе и других технологических процессах. Дальнейшие исследования будут направлены на уточнение механизма влияния ОГ на процесс травления и на конечные свойства мембран.

Работа выполнена в рамках проекта ГФ АР23487226, финансируемого МНиВО РК.

Литература:

1. *Apel P.Y., Blonskaya I.V., Dmitriev S.N., Orelovitch O.L., Sartowska B* // Journal of Membrane Science. – 2006. – Vol. 282, № 1–2. – P. 393–400.
2. *Kaur S.A., Amrita J.* // International Journal of Science and Research (IJSR) ISSN. – 2013. – Vol. 4, № 1. – P. 2013–2016.
3. *Mashentseva, A. A., Sutekin, D. S., Rakisheva, S. R., & Murat Barsbay* // Polymers. - 2024. - Vol.16, №18, - P. 2616–2616.
4. *Korolkov I. V., Narmukhamedova A.R., Melnikova G.B., Muslimova I.B., Yeszhanov A.B., Zhatkanbayeva Zh.K., Chizhik S.A., Zdorovets M.V.* // Membranes. – 2021. – Vol. 11, № 8. - P. 637.

НАУЧНЫЙ, ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ И КОНСТРУКТИВНЫЙ АСПЕКТЫ МЕМБРАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ АЗОТА

М.А. Гулянский, Н.Л. Н.Л. Докучаев, Е.Г. Крашенинников, Кузьменко М.Е., Потехин
С.В., Федотов А.А., Щавелев Д.А.

Научно – производственная компания «Грасис», Москва, Россия

Технологический процесс получения азота из атмосферного воздуха является одним из основных направлений создания и применения мембранных установок в НПК «Грасис». Более 600 азотных мембранных установок и станций, созданных в НПК «Грасис» эксплуатируются в различных регионах России и за рубежом.

С точки зрения математического моделирования процесс получения азота из воздуха выглядит, на первый взгляд, достаточно понятно и просто, т.к. основные компоненты воздуха (азот, кислород и аргон) аддитивно проникают через мембраны. Учитывая не большое содержание аргона в воздухе (0,93 % об. Ar), инертность и его не существенное снижение в продукционном азоте, воздух обычно рассматривают как бинарную смесь азота с кислородом. При этом аксиомой является увеличение коэффициентов газопроницаемости этих газов и снижение коэффициента селективности по кислороду/азоту с повышением температуры, что используется при оптимизации процесса в промышленных установках. Поэтому для расчета процесса разделения воздуха достаточно задать коэффициенты газопроницаемости (при конкретной температуре), значения давлений над и под мембраной, величины и модель потоков над и под мембраной.

В расчетах процессов мембранного разделения смесей используют программы, базирующиеся на идеализированных моделях. При математическом моделировании наиболее эффективной моделью организации движения потоков в мембранных модулях для получения азота из воздуха в полволоконных модулях является противоточная.

Однако реализация процесса мембранными установками, на основе унифицированных мембранных модулей, вносит некоторые коррективы в математическое моделирование. В модулях используется асимметричная полволоконная мембрана. Производство полволоконных газоразделительных мембран является технически сложным, тонким технологическим процессом и зависит

от различных объективных и субъективных факторов. Полволоконные мембраны имеют разную толщину газоразделительного слоя, разный диаметр, микродефекты в газоразделительном слое, с разным их количеством, размерами и относительным расположением, различную пористость и размер пор в пористом слое и т.п. Наличие микродефектов в газоразделительном слое полволоконных мембран может приводить к отклонениям из-за возможного присутствия потока Пуазейля через мембрану, не разделяющего компоненты и увеличивающего удельную газопроницаемость с ростом перепада давления. Относительное расположение микродефектов в полволоконных мембранах оказывает свое влияние, т.к. если они находятся, например, на входном участке полволоконных мембран, то через них проникает и теряется смесь близкая по составу к воздушной. А если они находятся на выходном участке полволоконных мембран, то через них проникает и теряется продукционный азот.

Вышеизложенное приводит к тому, что удельная газопроницаемость (аналог коэффициента газопроницаемости у асимметричных мембран) полволоконных мембран по одному и тому же газу может различаться в несколько раз. При этом меняются и значения коэффициента селективности по кислороду/азоту, но в менее широком диапазоне.

При изготовлении мембранного картриджа и модуля может происходить обрыв волокон и частичное появление микродефектов в газоразделительном слое, приводящие к увеличению удельной газопроницаемости и снижению селективности. Отсутствие вскрытия торцов части волокон в одной или обоих клеевых заделках также снижает разделительные характеристики модулей.

Неравномерность потоков по волокнам внутри мембранного модуля приводит к снижению его разделительных параметров из-за того, что зависимости производительности мембранных модулей по азоту от концентрации и доли отбора азота носят нелинейный характер. При этом, чем выше концентрация получаемого азота, тем больше величина отклонения от расчетных параметров, а наибольшее отклонение проявляется при получении азота с концентрацией выше 99 %. Это вносит свой вклад в разброс характеристик мембранных модулей одного и того же типоразмера каждого из мировых производителей.

Аналогично этому, из-за разброса газоразделительных параметров типовых мембранных модулей в газоразделительных блоках, которые komponуются из них для обеспечения требуемой производительности, могут снижаться газоразделительные параметры азотных установок.

Конструктивно мембранные модули для разделения воздуха изготавливаются так, чтобы полволоконные мембраны располагались во внутреннем пространстве модулей близко к параллельной конфигурации. Количество условно параллельных расположенных полволоконных мембран в модулях крупного типоразмера составляет сотни тысяч. Суммарная длина мембран в таком модуле составляет более ста километров. Реально в мембранных модулях имеет место отклонение расположения полых волокон от параллельности, неравномерность межволоконного пространства и потоков пермеата в нем, отсутствие противотока у части полволоконных мембран, располагающихся напротив порта вывода пермеата из корпуса модуля. Все это приводит к снижению параметров разделения по сравнению с расчетными по модели противотока.

Таким образом, производственный и конструктивный аспекты влияют на газоразделительные параметры и это необходимо учитывать при создании мембранных модулей и установок для производства азота.

ЗАОЧНЫЕ ДОКЛАДЫ



МЕМБРАННЫЕ МЕТОДЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КАРБОНАТА ЛИТИЯ ИЗ ПРИРОДНЫХ РАССОЛОВ

А.М. Бланко-Педрахон¹, Г.Г. Каграманов¹, А.И. Стасенко¹, Г.А. Дибров¹, И.В. Шибанов²

¹*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва*

²*ООО «7 Тех», Москва*

Производство лития и его соединений, в первую очередь карбоната и гидроксида, из рассолов имеет ряд преимуществ по сравнению с методами переработки минеральной руды. Более 60% мировых запасов лития находится в гидроминеральных источниках, и зачастую концентрация лития в них достаточно высока – от 200 до 1000 мг/л. Добыча из рассолов обычно требует меньше энергетических затрат по сравнению с методами добычи и переработки руды, что способствует снижению эксплуатационных затрат и уменьшению негативного воздействия на окружающую среду.

На сегодняшний день одной из самых перспективных и быстро развивающихся технологий добычи лития из рассолов является так называемая технология DLE (Direct Lithium Extraction) или прямое извлечение лития. Ключевой стадией в этом процессе является селективное извлечение лития, которое может быть основано на адсорбционном, ионообменном или экстракционном методах.

Согласно литературным источникам [1] среди коммерчески-реализованных проектов преобладают сорбционные методы селективного извлечения лития, преимуществами которого являются: высокая селективность по отношению к другим катионам; возможность применения даже при невысоких концентрациях лития в природных рассолах; относительно низкое потребление воды и химических реагентов; высокая скорость процесса. Но даже самые эффективные и селективные сорбенты не позволяют получать товарные продукты напрямую из элюатов – требуются дополнительные стадии очистки от балластных солей (в первую очередь кальция и магния) и концентрирования.

Традиционный метод концентрирования растворов с высоким солесодержанием основан на их выпаривании, которое сопряжено с большими энергетическими затратами. Поэтому применение обратного осмоса в качестве стадии предварительного

концентрирования перед выпарными аппаратами представляется перспективным направлением для существенного снижения эксплуатационных затрат.

В последние десятилетия метод обратного осмоса вытеснил термические методы опреснения солоноватых и морских вод. В настоящее время обратноосмотическое опреснение хорошо оптимизировано для обращения с рассолами с солесодержанием до 35 г/л, что соответствует осмотическому давлению около 28 бар. Рабочее давление для таких систем достигает 80 бар, и при доле отбора ~50% позволяет получать концентрат с солесодержанием порядка 70 г/л и осмотическим давлением ~60 бар. Именно эта величина является граничной точкой, после которой обычно используют термические методы для дальнейшего концентрирования. Однако современный уровень развития обратноосмотических мембран и аппаратов позволяет концентрировать рассолы и с более высоким солесодержанием при рабочем давлении выше 100 бар, так называемый высоконапорный обратный осмос (HPRO, high pressure reverse osmosis).

Предварительные расчеты показывают, что внедрение высоконапорного обратного осмоса в технологическую линию по производству карбоната лития позволяет в зависимости от чистоты получаемого на стадии сорбции элюата в 1,5-2 раза сократить удельные энергетические затраты, а в некоторых случаях и вовсе отказаться от стадии термического концентрирования.

Помимо концентрирования природных рассолов и элюатов применение высоконапорного обратного осмоса представляется перспективным в таких направлениях как: сахарная промышленность для концентрирование сахарного сиропа; технологии нулевого сброса (Zero Liquid Discharge, ZLD) для концентрирования стоков перед выпарным аппаратом; опреснение морской воды в критических условиях, например, для морских судов.

Литература:

1. Hugo N. Global Metals & Mining Direct. Lithium Extraction: A potential game changing technology [Электронный ресурс] // Goldman Sachs: сайт. – URL: <https://www.goldmansachs.com/pdfs/insights/pages/gs-research/direct-lithium-extraction/report.pdf> (дата обращения 02.04.2025).

ВЛИЯНИЕ ВОДНОЙ СРЕДЫ НА УПРУГИЕ СВОЙСТВА ПОЛИАМИДНЫХ ПОРИСТЫХ МЕМБРАН

С. Н. Якупов¹, Н. М. Якупов¹, Х. Х. Валиев²

¹ *Институт механики и машиностроения ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань*

² *Институт прикладной механики РАН, Москва*

Проблема определения механических характеристик мембран, пленок и пленочных композиций неоднородной структуры весьма актуальна [1— 4]. Эффективным методом исследования таких объектов является подход, основанный на синтезе эксперимента и теории [5-6].

На экспериментальном этапе на установке ДМ-1 (рис.1) исследуемый образец зажимается по контуру и нагружается поверхностным давлением. При этом производится мониторинг формы купола, то есть определяется прогиб в заданных точках. В случае равномерного распределения неоднородностей достаточно производить замеры прогиба в вершине купола. Разработанная экспериментальная установка ДМ-1 внедрена в научно-исследовательскую практику ИММ КазНЦ РАН.

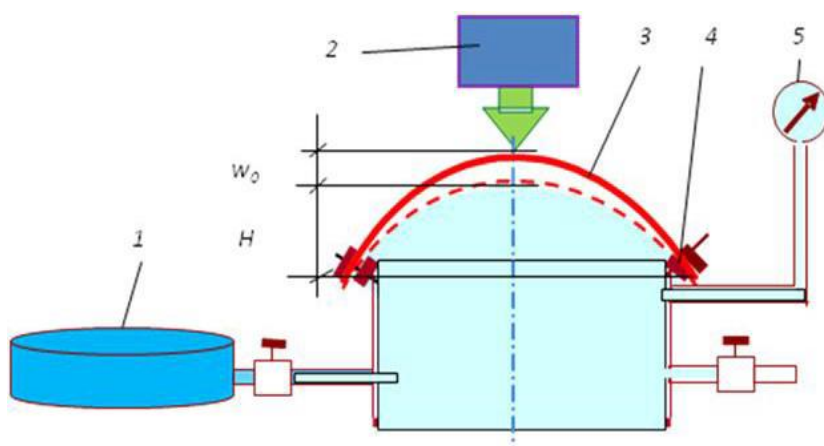


Рисунок 1. Установка ДМ-1.

1 - источник сжатого воздуха, 2 - контрольно-измерительный комплекс, 3 - испытываемый образец, 4 — крепление образца, 5 — манометр.

В данной работе исследовалась полиамидная мембрана с номинальным диаметром пор 0.2 мкм (Химифил, Эстония). Структуру поверхности мембран изучали на атомно-силовом микроскопе АСМ EasyScan (Nanosurf, Швейцария). Микроскоп работал в полуконтактном режиме на воздухе при комнатной температуре с дополнительным использованием моды фазового контраста. При этом применялась защита АСМ от

внешних возбуждений с помощью динамического антивибрационного столика TS-150 (Fabrik am Weiher, Швейцария). Топография мембраны (скан 10.8 x 10.8 мкм²) приведена на рис/ 2. Оцененный средний размер пор составил 250 нм.

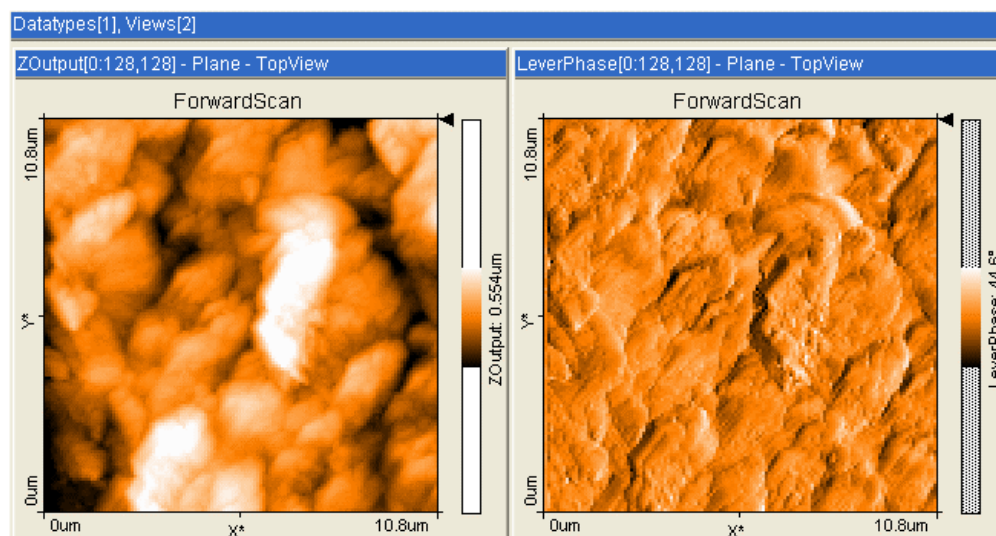


Рисунок 2. АСМ изображения структуры поверхности полиамидной мембраны.

Топография -слева, режим фазового контраста-справа. Сканы 10.8 x 10.8 мкм².

Данная полиамидная мембрана с тонкой полимерной подложкой толщиной 0.08 мм на установке ДМ-1 зажималась по контуру и нагружалась поверхностным давлением. При этом производился мониторинг формы купола, то есть определяется прогиб мембраны в заданных точках. Затем мембрана выдерживалась в воде в течение 25 минут при комнатной температуре. Прогибы увлажненной мембраны оказались более чем в 2 раза выше по сравнению с не увлажненными образцами; при этом жесткость на растяжение уменьшается более чем на порядок.

На теоретическом этапе проводилась обработка полученных экспериментальных результатов. Модули упругости E для упругих образцов для случая среднего изгиба определяются по формуле, полученной из соотношений нелинейной теории оболочек [6]

$$E = \frac{Npa(1-\nu^2)}{h} \cdot \left(\frac{a}{H} \right)^3 \quad (1) \quad \text{где}$$

N (согласующий коэффициент) зависит от коэффициента Пуассона ν (при $\nu = 0.4$ $N = 0.290$). p – равномерно распределенное давление; h – толщина образца; a – радиус рабочей части образца; H – прогибы (высоты подъема купола).

Жесткость на растяжение B определяется по формуле:

$$B = 0,3037 p a \left(\frac{a}{H} \right)^3 \quad (2)$$

Проведенные расчеты приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Жесткость полиамидной мембраны на растяжение $B_{\text{ср}}$.

P , кг/см ²	Прогибы (мм) полиамидной мембраны без воды / с водой				$B_{\text{ср}}$ (кг/см) (без ж. / с ж.)
	H_1	H_2	H_3	$H_{\text{ср}}$	
0,057	3,52 / 7,51	3,32 / 7,67	3,35 / 6,86	3,39 / 7,35	108,7 / 10,7
0,067	3,78 / 8,23	3,62 / 8,30	3,58 / 7,34	3,66 / 7,96	101,5 / 9,9
0,080	4,09 / 9,08	3,91 / 9,21	4,01 / 8,16	4,01 / 8,82	92,2 / 8,7
Жесткость на растяжение $B_{\text{ср}}$					100,8 / 9,77

Таким образом, нелинейная теория оболочек хорошо описывает полученные экспериментальные данные по механическим характеристикам исследованных полиамидных пористых мембран.

Литература:

1. Pasquale Francesco Zito, Adele Brunetti and Giuseppe Barbieri, J. Membrane Sci., 652, 120454 (2022).
2. Yechan Lee, Yong-Ju Park, Jaewoo Lee, and Tae-Hyun Bae, Chem. Eng. J. 461(16), 141948 (2023).
3. Arshad Hussain and Mohammed Al-Yaari, Membranes, 11, 42 (2021).
4. Brunetti A. and Barbieri G., Front. Chem. Eng., 3, 775788 (2021).
5. Yakupov S. N. and Yakupov N. M., J. Physics: Conference Ser., 1328, 012103 (2019).
6. Галимов Н.К., Нуруллин Р.Г., Леонтьев А.А. Актуальные проблемы механики сплошной среды. ИММ КазНЦ РАН. Казань: Изд-во КГУ, 2004. С.129-139.

ОТ МЕМБРАН ДО МОДУЛЕЙ: РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ И ПРОИЗВОДСТВА ПОД КЛЮЧ

Г.А. Дибров¹, А.М. Бланко-Педрехон¹, Г.Г. Каграманов¹, А.И. Стасенко¹,

И.В. Шибанов², А.Н. Ильяшенко², А.В. Лойко²

¹Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва

²ООО «7 Тех», Москва

Мембранная технология революционизировала различные области разделения газовых и жидких сред (рис. 1). Для практического применения мембраны укладывают в мембранные модули, сочетающие большую площадь разделения, удобство эксплуатации, а также долговечную и эффективную работу в реальных условиях.

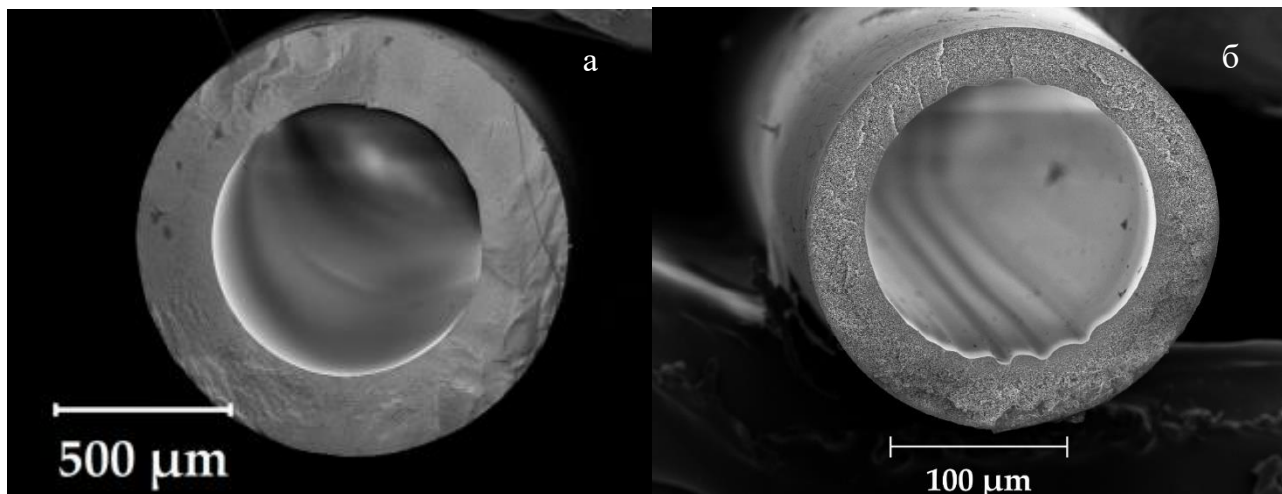


Рисунок 1. Полуволоконные мембраны для (а) водоподготовки [1], (б) получения азота [2].

Ключевыми этапами разработки мембран являются выбор мембранного материала, технологии формования и состава формовочной смеси. Для создания асимметричных или композиционных мембран полимерные материалы используют чаще, чем керамические, металлические или композитные. Наиболее часто применяемой технологией получения асимметричных мембран является инверсия фаз, а для производства композиционных мембран чаще используют метод погружения или межфазной полимеризации.

Для создания мембранного модуля необходимо выбрать подходящий корпус, способ упаковки и герметизации мембран, а также оптимизировать распределение потоков в модуле. На каждом этапе возникает необходимость настройки и адаптации

технологии, а также создания оборудования для решения определенных задач, например, формования мембраны, герметизации или обрезки мембранного модуля.

Этап внедрения обычно проходит через три стадии: лабораторные и пилотные испытания, затем серийное производство. В процессе внедрения приходится адаптировать передовой опыт мировых лидеров и решать задачи обратного инжиниринга.

Накоплен большой опыт дизайна мембранных систем – как в области разработки технологии производства мембран и мембранных установок, так и в сфере проектирования, при обосновании целесообразности внедрения мембранной технологии. Разработанные совместно с ООО «ТЕКОН МТ» мембранные модули успешно прошли испытания для выделения гелия из природного газа, а ультрафильтрационные мембранные модули применяют для водоподготовки. Реализовано несколько проектов по созданию линий производства полуволоконных мембран и мембранных модулей для АО "НПО "ГЕЛИЙМАШ" [3].

Литература:

2. Dibrov, G.; Kagramanov, G.; Sudin, V.; Molchanov, S.; Grushevenko, E.; Yushkin, A.; Volkov. // *Fibers*. 2022. 10. 29.
3. Dibrov, G.; Ivanov, M.; Semyashkin, M.; Sudin, V.; Fateev, N.; Kagramanov, G. // *Fibers*. 2019. 7. 43.
4. Каграманов Г. Г., Лойко А. В., Гуркин В. Н., Бланко-Педрехон А. М. // Научный журнал Российского газового общества. 2024. № 1(43). С. 132–139.

СОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЛИТИЯ ИЗ РАССОЛА — ПЕРСПЕКТИВЫ ПРАКТИЧЕСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ

А.И. Стасенко, А.М. Бланко –Педрехон, Г.Г. Каграманов, Г.А. Дибров

***ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И.
Менделеева», Москва, Россия***

Известно, что современный мир остро нуждается в качественном источнике энергии, в качестве которого выступает литий - составной компонент литий-ионных аккумуляторов. Эти аккумуляторы широко используются в мобильных устройствах, ноутбуках и других портативных устройствах; также ими оснащены и современные электромобили. Ожидается, что темпы роста спроса на литий ежегодно будут составлять около 10% [1].

Мировые запасы рассолов, содержащие литий, в основном, сосредоточены в Аргентине, Чили и Боливии (крупнейший в мире солончак Уюни, запасы которого исчисляются в 21 млн тонн лития); значительными запасами лития также обладают и США, Конго, Китай, Бразилия, Австралия [2].

Экономическую выгоду извлечения лития из рассолов обуславливает низкое негативное влияние на окружающую среду, а также меньшее потребление ресурсов (химических и энергетических) в сравнении с извлечением лития из руд.

Традиционным методом извлечения лития из рассолов является сочетание процессов испарения и карбонизации. Однако, у данного процесса есть существенные недостатки. Во-первых, основная стадия процесса - «солнечное» испарение в системе прудов-испарителей, в зависимости от климатических условий, может составлять до 1,5 лет. Во-вторых, комбинация данных методов применима для рассолов, содержащих относительно высокие концентрации лития от 500 мг/л и более.

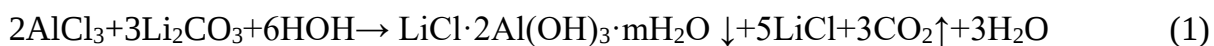
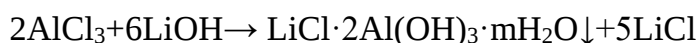
В качестве альтернативы стадии карбонизации для существенного сокращения продолжительности испарения используют фосфатное осаждение [3]. Использование фосфатов обуславливается растворимостью фосфата лития, которая намного ниже, чем растворимость карбоната лития (0,027 г/100 мл H₂O и 1,3 г/100 мл H₂O при 25°C соответственно).

Для исключения стадии «солнечного» испарения используют сочетание технологий, в основе которых лежат такие процессы как ионный обмен, сорбция, экстракция, а также мембранный электролиз.

Самым перспективным на сегодняшний день является процесс прямого извлечения лития из рассола (Direct Lithium Extraction). В процессе DLE литиевое гидроминеральное сырье (ЛГМС) перекачивают в блок селективного извлечения лития, который может быть адсорбционным, ионообменным или экстракционным и, далее, используют различное сочетание этих методов для доочистки полученного элюата и осаждения лития в товарной форме. Обедненный по литию рассол может быть повторно закачан в водоносные горизонты.

Было обнаружено [4], что некоторые химические соединения обладают высокой селективной адсорбцией лития из-за специфической кристаллической структуры-шпинельной, слоистой. Эти соединения были названы литий-ионными «ситами» (ЛИС). Одним из существенных недостатков при использовании таких сорбентов является длительность. Исходя из этого имеет смысл поиск сорбента селективного по литию, обладающего значительной сорбционной емкостью и непродолжительным временем сорбции.

Интерес представляют сорбенты на основе алюминия (например, соединение гидроксида алюминия $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ - хлорсодержащая форма двойного гидроксида алюминия и лития или сокращенно ДГАЛ-Cl). Они имеют сорбционные центры вдоль всей поверхности и достаточно высокую сорбционную емкость (3-8 мг/мл сорбента). Их синтез основан на взаимодействии раствора AlCl_3 с гидроксидом или карбонатом лития по реакциям:



В обоих случаях получается дефектное, плохо окристаллизованное соединение с неупорядоченной структурой. Механизм сорбции такого соединения заключается в том, что при его взаимодействии с растворами хлорида лития, он «наследует» дефектное состояние матрицы и представляет собой интеркаляционное слоистое соединение, сорбционные свойства которого базируются на способности отдавать часть LiCl при обработке водой и восстанавливать свой первоначальный состав при

обработке концентрированными растворами LiCl или литийсодержащими рассолами с высоким хлоридным фоном (степень извлечения лития из рассола составляет от 90%) [5].

Сорбент, получаемый таким синтезом, не только не уступает другим сорбентам для извлечения лития, например, на основе оксида марганца, оксида титана, но также обладает такими преимуществами как: возможность длительного использования, простота и относительно низкая стоимость синтеза. Он более устойчив, и не требует использования минеральных кислот для элюирования лития на стадии десорбции. А процесс его синтеза в промышленном масштабе в перспективе не только обладает минимальными капитальными затратами и эксплуатационными расходами, но может быть организован в безотходном варианте.

Литература:

1. Kim, T., Song, W., Son, D.-Y., Ono, L. K., & Qi, Y. Lithium-ion batteries: outlook on present, future, and hybridized technologies. // Journal of Materials Chemistry A., 2019, 7, pp. 2942–2964].
2. Vikström, H., Davidsson, S., Höök, M., Lithium availability and future production outlooks // Applied Energy, 2013, V. 110, pp. 252-266
3. Patent US9598291B2. Method for Manufacturing Lithium Hydroxide and Method Using Same for Manufacturing Lithium Carbonate. Chon, U., Lee, I. C., Kim, K. Y., Han, G.-C., Song, C. H., Jung, S. R. 2017
4. Patent US20160317998A1. Method of Preparing an Adsorbent Material Shaped in the Absence of Binder and Method of Extracting Lithium from Saline Solutions Using Said Material. Boualleg, M.; Lafon, O.; Burdet, F. A. P.; Soulairol, R. C. J. R. 2016..
5. Менжерес Л.Т., Рябцев А.Д., Мамылова Е.В. Селективный сорбент для извлечения лития из хлоридных высокоминерализованных рассолов // Известия Томского политехнического университета. 2004, Т. 307, № 7, С. 76-80.

РАЗРАБОТКА ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОГО УСТРОЙСТВА ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО УЛАВЛИВАНИЯ КСЕНОНА ИЗ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ КИСЛОРОД И АЗОТ

А.Н. Степакова^{1,2}, К.А. Смородин¹, А.А. Атласкин¹, С.С. Крючков^{1,3}, А. А. Сысоев¹,

И.В. Воротынцев^{1,2}

¹ *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва*

² *АО «ВНИИСВ», Тверь, Россия*

³ *ФГАОУ ВО Первый МГМУ им. И.М. Сеченова Минздрава России (Сеченовский
Университет), Москва, Россия*

Ксенон — один из редких благородных газов, который, несмотря на крайне низкую концентрацию в атмосфере (около 0,087 ppm). Находит широкое применение в медицинской сфере, например, в качестве анестетика, и в других областях науки и техники. Создание новых технологий и материалов для улавливания и повторного использования ксенона является экономически целесообразным, поскольку позволит снизить его стоимость.

В работе изучалась возможность разделения газовых смесей, содержащих в своем составе молекулярный азот (N₂), кислород (O₂) и ксенон (Xe). Существующие на сегодняшний день технологии по извлечению ксенона из подобных смесей включают в себя методы адсорбции или извлечения ксенона жидким диоксидом углерода. Данные методы обладают такими недостатками, как затраты большего количества энергии, а также более сложное аппаратное оформление. Более эффективной альтернативой традиционным методам являются мембранные методы.

На основе анализа литературных данных в области мембранного разделения, наибольший интерес для разделения смеси газов, содержащей ксенон, представляют полисульфоновые полуволоконные мембраны, а также композитные материалы на основе цеолитов. Цеолит SAPO-34 продемонстрировал максимальную эффективность в физической адсорбции ксенона, что делает его основой для разработки композитных мембранных систем, синтезируемых гидротермальным методом. Вариант использования полуволоконных мембран является более рациональным, так как существуют большое количество коммерчески доступных полимеров. Более того, на базе лаборатории Лаборатория мирового уровня SMART Полимерных материалов и

технологий (Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева) существует собственная установка для получения полых волокон с номинальной скоростью производства волокна 45 м/мин.

Основные параметры выделения ксенона из смесей, содержащих кислород и азот выдвигаются следующие требования: содержание Хе в питающей смеси – 70 мол. %, минимально допустимое значение по величине степени извлечения ксенона — 95 %.

Моделирование процесса мембранного разделения в технологической среде Aspen Plus показало, что при проведении процесса селективного выделения ксенона на единичном мембранном модуле. В случае селективности мембраны по парам N_2/Xe равной 2 и O_2/Xe , равной 4 удовлетворительная площадь мембраны находится в пределах 2 150 – 2 200 cm^2 .

Итоговую схему устройства по селективному выделению ксенона из смеси кислорода и азота можно представить следующим образом (Рис. 1).

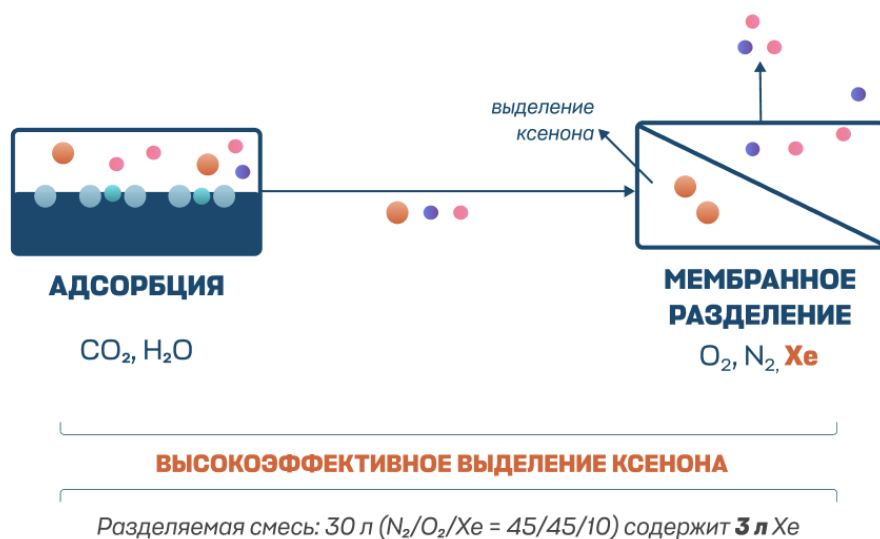


Рисунок 1. – схема устройства для высокоселективного улавливания ксенона.

Для извлечения ксенона из контура рециркуляции мы предлагаем использовать мембранное газоразделение. Важно, чтобы на мембранный модуль не попали пары воды и углекислый газ, поэтому мембранному разделению предшествует процесс адсорбции. В мембранный модуль поступает смесь из азота, кислорода и ксенона. Через мембрану в данной системе преимущественно проникает кислород и азот и на

выходе из модуля в виде потока ретентата можно получить концентрат ксенона.

Для определения газотранспортных характеристик процесса селективного улавливания ксенона из смеси, содержащей азот и кислород используется установка, ранее собранная в лаборатории мирового уровня SMART Полимерных материалов и технологий (РХТУ им. Д. И. Менделеева). Для определения реальных газотранспортных характеристик используется стенд, включающий масс-спектрометрический комплекс Pfeiffer PrismaPro QMG 250 с системой CEM (Controlled Evaporation and Mixing), позволяющей получить газовую смесь в режиме динамического смешивания потоков.

Таким образом, разработанный подход сочетает инновационные материалы, энергоэффективные методы разделения и современные аналитические инструменты, обеспечивая экономически выгодное и экологически устойчивое решение для рециклинга ксенона.

СИНТЕЗ ТРЕУГОЛЬНЫХ НАНОПЛАСТИНОК ЗОЛОТА ДЛЯ СОЗДАНИЯ КОМПОЗИТНЫХ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН

И.Н.Фадейкина^{1,2}, Д.А.Рассахатская², Е.В.Андреев¹

¹*Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия*

²*Государственный университет «Дубна», Дубна, Россия*

Одним из наиболее перспективных применений наночастиц плазмонных металлов является их использование в качестве биологических сенсоров, работающих на эффекте гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) света. Наночастицы золота (НЧ Au) обладают высокой стабильностью, что позволяет использовать их для анализа биологических объектов. Иммобилизация НЧ Au на трековые мембраны (ТМ) позволит не только усилить сигнал благодаря треугольной форме НЧ, но и проводить фильтрацию и концентрирование аналита на подложке.

Получение НЧ Au было проведено на основе доработанной методики [1]. Синтез проходил в три этапа. На первом этапе готовили затравочный раствор смешивая 4,7 мл 100мМ цетилтриметиламмоний хлорида (ЦТАХ) и 25 мкл 50 мМ раствора HAuCl_4 в течение 5 минут. Затем в смесь вводили 300 мкл NaBH_4 и оставляли на 2 часа при интенсивном перемешивании. На втором этапе 500 мкл полученного затравочного раствора добавляли к 4,5 мл 100 мМ раствора ЦТАХ. Отдельно смешивали: 1) 1,6 мл 100 мМ раствора ЦТАХ, 40 мкл 50мМ раствора HAuCl_4 и 15 мкл 10 мМ раствора NaI ; 2) 20 мл 100мМ раствора ЦТАХ 500 мкл 50мМ раствора HAuCl_4 и 300 мкл 10 мМ раствора NaI . В оба раствора добавили 100 мМ аскорбиновой кислоты в объеме 40 и 400 мкл соответственно. Далее 100 мкл затравочного раствора в ЦТАХ внесли в первый раствор, очень быстро отобрали из него аликвоту 3,2 мл и перенесли ее во второй раствор, который затем оставили при интенсивном перемешивании на 1 час. На третьем этапе проводили очистку. Для этого к полученному коллоидному раствору добавили 1 мл 10% раствора ЦТАХ и оставили на 24 часа до выпадения осадка, затем надосадочную жидкость удалили, к осадку добавляли деионизованную воду до растворения. Среднее значение ζ -потенциала синтезированных НЧ Au составило +40,1 mV, что свидетельствует об их коллоидной стабильности.

Для осаждения НЧ использовались полиэтилентерефталатные ТМ (диаметр пор = 0.3 мкм, толщина мембраны = 19 мкм, плотность пор $2.7 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$), произведенные в

Объединенном институте ядерных исследований, модифицированные 1% водным раствором поливинилпирролидона (ПВП) в течение 30 минут. Осаждение НЧ Au на поверхность ТМ осуществлялась путем фильтрации коллоидного раствора через мембрану.

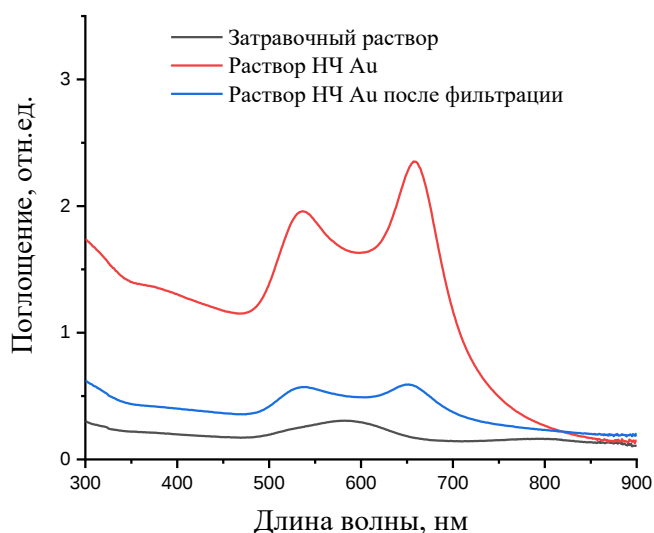


Рисунок 1. Спектры поглощения затравочного раствора, синтезированного коллоидного раствора НЧ Au и раствора НЧ Au после фильтрации

По спектрам поглощения (рисунок 1) видно, что спектр раствора НЧ Au существенно отличается от спектра затравочного раствора, и содержит два характеристических пика, соответствующих наличию двух фракций НЧ Au: сферической формы и треугольных нанопластинок. Спектр поглощения раствора после фильтрации указывает на присутствие в растворе небольшого количества НЧ Au, основная же часть наночастиц осела на ТМ. Использование ПВП в качестве модификатора поверхности ТМ способствует адсорбции НЧ Au.

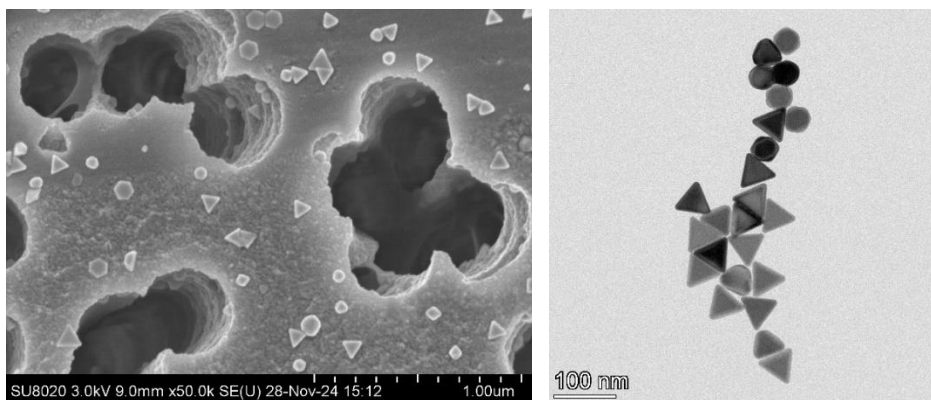


Рисунок 2. Микрофотография поверхности ПЭТФ ТМ, после осаждения треугольных НЧ Au, полученная методом растровой электронной микроскопии (слева),

микрофотография синтезированных треугольных нанопластинок НЧ Au, полученная методом просвечивающей электронной микроскопии (справа)

На микрофотографиях (рисунок 2) видно, что синтезированные НЧ Au имеют форму равносторонних треугольных пластинок со средней длиной ребра 60 ± 3 нм. Также присутствуют в небольшом количестве НЧ другой формы – сферические и шестиугольные. Количество НЧ Au и плотность заполнения ими поверхности ТМ позволило обнаружить эффект ГКР света при использовании тестового вещества 4-аминотиофенола (4-АТФ) в концентрации 10^{-4} М.

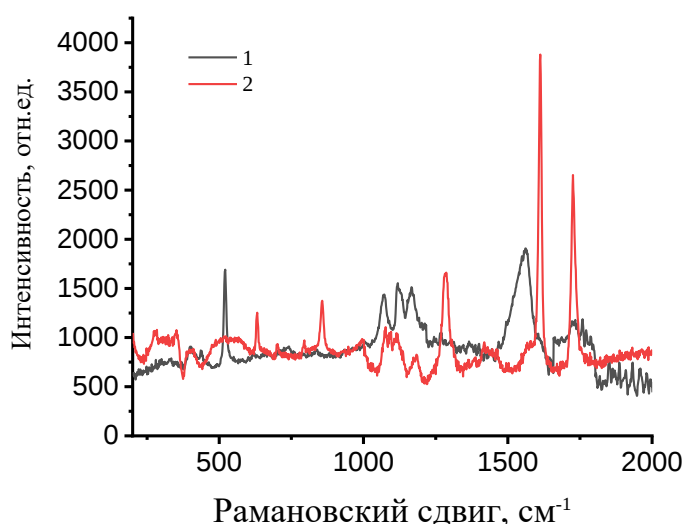


Рисунок 3. Спектр комбинационного рассеяния для модифицированной ТМ с осажденными на нее НЧ Au (1); Спектр комбинационного рассеяния для исходной ТМ (2)

Из спектра на рисунке 3 видно появление характеристических полос 4-АТФ и гашение сигнала ТМ. Таким образом, треугольные нанопластины золота, обладающие высокой стабильностью, возможно использовать для создания подложек на основе ТМ, проявляющих эффект ГКР света. Такая форма наночастиц способствует лучшей визуализации объектов на микрофотографиях и придает интенсивное окрашивание подложке даже при небольшом количестве НЧ Au на поверхности.

Литература:

1. Scarabelli, L., Liz-Marzán, L. M. An Extended Protocol for the Synthesis of Monodisperse Gold Nanotriangles. ACS Nano 2021, 15, 18600– 18607.

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ МЕМБРАННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ СОЛЕВЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

И.В. Шибанов¹, Н.Д. Мотузенко¹, Г.Г. Каграманов²

¹ООО «7 Тех», Москва, Россия

²Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва,
Россия

Современное развитие технологии обратного осмоса связано с потребностью промышленной отрасли не только в чистой воде, но и в уменьшении количества отходов (образующихся концентратов). На текущий день есть несколько новых направлений в области концентрирования солевых растворов. Рассмотрим два из них. Это обратный осмос сверхвысокого давления (120-160 бар) и OARO (osmotically assisted reverse osmosis или обратный осмос, ассоциированный с осмосом (перевод автора)).

Основополагающим уравнением, определяющим кинетику процесса обратного осмоса, считают:

$$J_p = A(P - \Delta\pi)$$

где J_p - производительность обратноосмотической мембраны, A - удельная проницаемость мембраны, P - давление в напорном канале $\Delta\pi$ - разница осмотического давления между в напорном канале π_f и в пермеатном канале π_p . При обессоливании и концентрировании водных растворов на высокоселективных мембранах, можно сделать допущение $\Delta\pi = \pi_f - \pi_p \approx \pi_f$, так как осмотическое давление в исходном рассоле, как правило, отличается от осмотического давления пермеата на несколько порядков.

Соответственно, чем больше разность, движущая сила, $(P - \Delta\pi)$, тем выше производительность. В классическом обратном осмосе движущая сила процесса определена давлением на входе и с ростом осмотического давления (по мере концентрирования) она падает, что вынуждает повышать входное давление за счет установки более мощных насосов для сохранения производительности на приемлемом уровне. Для высококонцентрированных растворов большая часть энергии подающего насоса уходит на противодействие осмотическому давлению, что увеличивает удельное энергопотребление систем обратноосмотического концентрирования на

единицу массы опресненной воды. Технологически и практически реализованы обратноосмотические аппараты, позволяющие концентрировать растворы до осмотического давления 100–140 бар. Однако, даже при, казалось бы, высоких затратах энергии (3–13 кВт·ч/м³), данный процесс конкурирует с современными выпарными аппаратами (15–45 кВт·ч/м³). Другим современным способом концентрирования является использование процесса OARO. Данный процесс впервые был описан еще в 1973 г. в работах [1]. Суть процесса заключается в снижении рабочего давления обратного осмоса за счет уменьшения разности осмотических давлений между концентрационным и пермеатном каналах. Через пермеатный канал прокачивается часть исходного потока или концентрата. Что позволяет достигнуть движущей силы $(P-\Delta\pi) = 10\text{--}50$ бар, при осмотическом давлении концентрируемого потока 40–140 бар. Схематично один из методов реализации технологии представлен на рисунке 1.

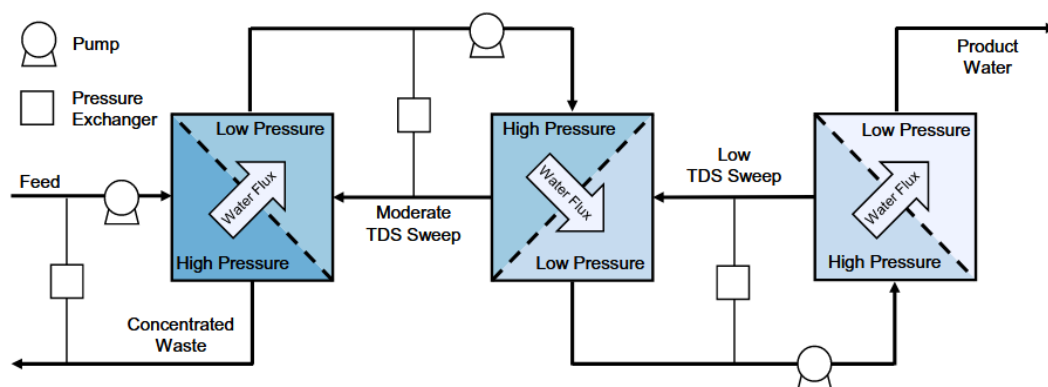


Рисунок 1. Схема реализации процесса AORO совместно с обратным осмосом [2].

Ввиду циркуляции части потоков данный процесс в сочетании с классическим обратным осмосом также затрачивает значительное количество энергии 6–19 кВт·ч/м³ на 1 ед. массы отводимой пресной воды. Однако позволяет концентрировать солевые растворы до осмотического давления свыше 140 бар. Последние достижения в области концентрирования водных сред [3] говорят о возможности концентрирования до солесодержания 200–300 г/л. Так, например, в работе [4] авторами продемонстрирована установка, позволяющая концентрировать рассолы до солесодержания 250 г/л.

Проектирование и эксплуатация установок для концентрирования высокоминерализованных вод сопряжены с особыми требованиями как предварительной подготовки рассолов (более высокие требования в сравнении с

классическим обратным осмосом), так и иными мероприятиями для предотвращения образования осадков на мембранах. Это связано с работой данных аппаратов в области концентраций солей на границе их предельной растворимости и соответственно особыми требованиями к ингибиторам (антискалантам).

Несмотря на то, что данные технологии находятся на начальном этапе развития и пока еще редко применяются на промышленном уровне, имеются основания предполагать, что в будущем данное направление будет развиваться так как обладает большим технико-экономическим потенциалом. На сегодняшний день нами была сконструирована и неоднократно испытана установка высоконапорного обратного осмоса с рабочим давлением до 160 бар, которая показала практическую возможность применения данного процесса для концентрирования высокоминерализованных солевых растворов, а также водно-органических смесей таких как сахар-вода. Технико-экономический расчет для производственных процессов таких как производство сахара, переработка (упаривание) концентратов показал существенную экономию энергоресурсов за счет интеграции высоконапорного осмоса или OARO и существенного снижения нагрузки на выпарные аппараты.

Литература:

1. *Loeb S., Bloch M. R.* // Desalination. 1973. № 2 (13). С. 207–215.
2. *Bartholomew T. V.* // Desalination. 2017. (421). С. 3–11.
3. *Saltworks XtremeRO* [Электронный ресурс]. URL: saltworkstech.com (дата обращения 04.04.2025).
4. *Al-Amoudi A. S.* // Desalination. 2023. № 116789 (564).

ВЛИЯНИЕ СПЕЦИФИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

Никифоров Р.Ю., Алентьев А.Ю., Белов Н.А., Царев Д.А., Бермешев М.В.

ФГБУН ИНХС РАН, Москва, Россия

В последние годы для выделения CO_2 из смесей газов особое внимание привлекают полимерные материалы, содержащие функциональные группы, способные специфически взаимодействовать с молекулами диоксида углерода [1]. Так, наиболее распространенным элементом химического дизайна таких полимеров является введение гибких алифатических полиэфирных блоков в основную цепь, или в боковые группы [1 – 4]. Высокая проницаемость CO_2 определяется в этих полимерах повышенной растворимостью вследствие специфических взаимодействий квадрупольной молекулы CO_2 с диполями полиэфирных звеньев [2, 3]. Тем не менее, существуют и другие элементы химического дизайна элементарного звена, способные обеспечивать специфические взаимодействия газов с полимерным материалом.

Одним из таких полимеров является частично-кристаллический термопластичный поливинилиденфторид (ПВДФ), за счет высокого дипольного момента элементарного звена, обладающий при определенных конфигурациях кристаллической фазы пьезоэлектрическими свойствами. Однако из-за низкой проницаемости ПВДФ [5] оценить возможность его специфических взаимодействий с газами достаточно сложно. Тем не менее, сополимеры винилиденфторида (ВДФ) и тетрафторэтилена (ТФЭ) с различным содержанием звеньев ТФЭ также хорошо известны, выпускаются в РФ и оказываются существенно более проницаемы, чем ПВДФ [6]. При исследовании газотранспортные параметры «невзаимодействующих» и «взаимодействующих» газов, обнаружены явные отклонения на корреляционных зависимостях коэффициентов растворимости от потенциала Леннарда-Джонса [6], что, как и в случае хорошо изученных полиэфирных фрагментов [3, 4], свидетельствует о наличии специфических взаимодействий. С другой стороны, еще одним возможным другим элементом дизайна, обеспечивающим специфические взаимодействия, является наличие электронодефицитных групп, таких, как пентафторфенильная. Поэтому в работе исследованы газотранспортные параметры полипентафторстирола (ППФС) для широкого набора «невзаимодействующих» и «взаимодействующих» газов с целью определения возможностей специфических взаимодействий в этом полимере.

В работе использованы два типа коммерчески доступных сополимера ВДФ и ТФЭ (рис. 1), производимых АО «ГалоПолимер» (Кирово-Чепецк, Россия) [6] и полипентафторстирол (ППФС), синтезированный в ИНХС РАН из мономера пентафторстирола (ЗАО НПО «ПиМ-Инвест»). Сополимер первого типа – Фторопласт-2М марки “В” содержит около 5% ТФЭ

звеньев (ПВДФ-5%ТФЭ). Сополимер второго типа – Фторопласт-42 марки “Л” содержит около 15% ТФЭ звеньев (ПВДФ-15%ТФЭ). Порошки сополимеров ПВДФ-5%ТФЭ и ПВДФ-15%ТФЭ были предоставлены для исследования Томским политехническим университетом.



Рисунок 1. Химическая структура сополимеров ПВДФ:

$m=0.05$ (ПВДФ-5%ТФЭ); $m=0.15$ (ПВДФ-15%ТФЭ)

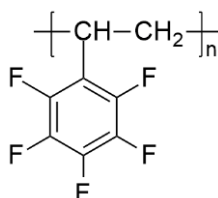


Рисунок 2. Химическая структура полипентафторстирола

Таблица 1. Коэффициенты проницаемости газов и идеальная селективность пары газов для сополимеров ПВДФ с различным содержанием звеньев ТФЭ и ППФС.

Газ	Р. Баррер*			
	ПВДФ [5]	ПВДФ- 5%ТФЭ	ПВДФ- 15%ТФЭ	ППФС
He	0.9	2.5	6.0	67
H ₂	0.3	0.81	1.9	46
O ₂	0.03	0.14	0.47	8.3
Ar	-	0.090	0.30	4.5
N ₂	0.04	0.035	0.14	2.6
CO ₂	0.15	0.85	2.5	27
CH ₄	-	0.034	0.12	1.7
C ₂ H ₆	-	0.016	0.071	0.71
C ₂ H ₄	-	0.057	0.20	1.9
C ₂ H ₂	-	-	-	6.5

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

Коэффициенты проницаемости и диффузии «невзаимодействующих» (He, H₂, N₂, O₂, Ar, CH₄, C₂H₆) и «взаимодействующих» (CO₂, C₂H₄ и C₂H₂) газов для сополимеров ПВДФ-ТФЭ [6]

и ППФС получены интегральным методом на барометрической термостатированной установке с воздушным термостатом при 35 °С. Из экспериментальных значений коэффициентов проницаемости P и диффузии D для газов H_2 , He , N_2 , O_2 , CO_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 и C_2H_6 рассчитаны их коэффициенты растворимости S . Показано, что для всех исследованных полимеров значения S для CO_2 , C_2H_2 и C_2H_4 , отклоняются от корреляционной прямой зависимости $\log S$ от потенциала Леннарда-Джонса, подобные отклонения можно объяснить специфическим взаимодействием этих газов с исследуемыми полимерами, что способствует повышенной проницаемости «взаимодействующих» газов.

Работа выполнена по Госзаданию ИНХС РАН.

Авторы благодарят Е.Н. Больбасова (Томский политехнический университет) и академика В.М. Бузника (Томский государственный университет) за предоставленные порошки исследуемых сополимеров и данные по их составу.

Литература:

1. A. Yu. Alentiev, V. E. Ryzhikh, N. A. Belov // Polymer Science, Series C. 2021. V. 63. № 2. P. 181–198.
2. J. Liu, S. Zhang, D.E. Jiang, C.M. Doherty, A.J. Hill, C. Cheng, H.B. Park, H. Lin // Joule. 2019. V. 3. № 8. P. 1881–1894.
3. D.A. Alentiev, R.Y. Nikiforov, M.A. Rudakova, D.P. Zarezin, M.A. Topchiy, A.F. Asachenko, N.A. Belov, M.V. Bermeshev // J. Membrane Science. 2024. V. 690. P. 122199.
4. E.A. Grushevenko, S.E. Sokolov, D.N. Kholodkov, A.V. Arzumanyan, N.Yu. Kuznetsov, P.V. Nikul'shin, S.D. Bazhenov, A.V. Volkov, I.L. Borisov, A.L. Maksimov // Reactive and Functional Polymers 2025. V. 206. P. 106102.
5. Permeability properties of plastics and elastomers. // Edited by McKeen L. W. Amsterdam: William Andrew. 2016. 374 p.
6. Alentiev A.Y., Nikiforov R.Y., Levin I.S., Tsarev D.A., Ryzhikh, V.E., Syrtsova D.A., Belov N.A. // Membranes and Membrane Technologies. 2023. V. 5. №. 6. P. 430-439.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ И СВОЙСТВ НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И КАРБОКСИМЕТИЛХИТОЗАНА

Саттарова Д.М.

Узбекистан, Наманган, Наманганский государственный педагогический институт

Нетканые волокнистые материалы, получаемые методом электроспиннинга (ЭС) из растворов полисахаридов, находят широкое применение в различных отраслях промышленности

Процесс электроформования хитозана (ХЗ) и карбоксиметилхитозана (КМХЗ) с целью формирования на их основе ультратонких нановолокон медицинского применения исследуются многими учеными в мире [1].

Разработка новых наноматериалов на основе нетоксичных, биосовместимых и биоразлагаемых полисахаридов остается актуальной научной проблемой [2].

В данной работе изучалось влияние параметров процесса электроспиннинга раствора ХЗ и его производного КМХЗ *Bombyx Mori* на качество и средний диаметр НВ, стабилизация мембраны натрий карбонатом, а также исследована сорбционное свойство нетканых материалов по отношению к парам воды. Для выполнения данной работы были приготовлены несколько образцов ХЗ и КМХЗ с различными молекулярно-массовыми характеристиками.

При исследовании влияния концентрации на морфологию НВ на примере раствора ХЗ-1 ($M_n=144$ кДа, СД=71%) в концентрации выше 7% трудно было подвергнуть электроспиннингу из-за высокой вязкости раствора хитозана, что приводило к нестабильности струи. Однако при концентрациях 5, 6 и 7 % наблюдалось образование волокон с некоторым содержанием капель. Такие концентрации отвечают значениям оптимальной вязкости для процесса, а также возможности некоторой степени сцепления макромолекул. Когда электрическое поле было достаточно высоким, чтобы преодолеть вязкость и поверхностное натяжение раствора, образовывались волокна с каплями. При 20 кВ были получены в основном более тонкие волокна с повышенным содержанием капель. Это может быть связано с неравномерным распределением зарядов на струе, вызывающее его нестабильность.

При уменьшении расстояния между иглой и накопителем на 15 см при том же значении тока наблюдалось увеличение диаметра волокна, которое вероятно обусловлено быстрым достижением накопителя с уменьшением времени полета необходимое для испарения растворителя.

Высокая степень деацетилирования с большим содержанием аминногрупп, повышает положительный заряд цепи хитозана в кислых условиях. Средний диаметр волокна

увеличивается с повышением степени деацетилирования при определенном значении электрического поля. В случае КМХЗ низкая гибкость цепи КМХЗ, а также избыток зарядов в его молекуле приводят к отталкивающей силе, которая препятствует цепному сцеплению макромолекул необходимой для формирования волокон.

Электроформование растворов образца О-КМХЗ проводилась в различных концентрациях 3 - 9% , в разных значениях электрического поля 1 - 2,66 кВ/см.

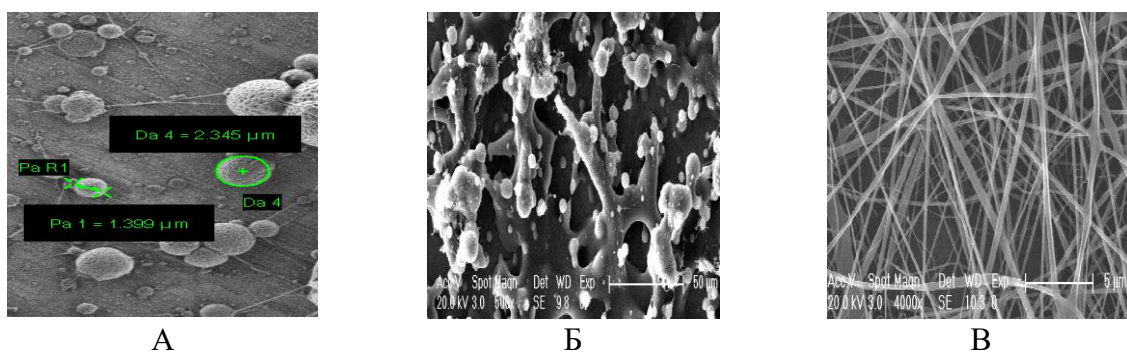


Рисунок 1. Морфологическая структура нановолокнистого материала из 6 % (А), 7% раствора (Б) и 8% (В) О-КМХЗ-1 ($M_n=60$ кДа, $СЗ=0,79$) в ТФУК при электрическом поле 1,5 кВ/см со средним диаметром 186 нм

В результате исследований, самой оптимальной была найдена концентрация 8% для раствора О-КМХЗ-1 ($M_n=60$ кДа, $СЗ=0,79$) в ТФУК при электрическом поле 1,5 кВ/см, при которой формировались бездефектные НВ со средним диаметром 186 нм. Все попытки формования НВ из раствора в концентрациях ниже 8 % приводила к формированию наночастиц вместо нановолокон (Рис. (А)).

Гидрофильность нановолокнистой мембраны исследована изучением влагоадсорбирующей ёмкости. Полученные образцы нановолокнистой структуры погружали в приготовленные заранее растворы Na_2CO_3 с целью их стабилизации. Был приготовлен 2М раствор Na_2CO_3 , затем мембрану погружали в него на 6 часов. После окончания нейтрализации мембрану извлекали из раствора и промывали дистиллированной водой несколько раз, сушили при комнатной температуре, затем отделяли от алюминиевой фольги. Нановолокнистые мембраны ХЗ после нейтрализации в водном растворе Na_2CO_3 показали способность сохранять свою нановолокнистую структуру при погружении в дистиллированную воду в течение 24 часов. Анализ снимка СЭМ нановолокнистого материала после 6 часовой нейтрализации 2М раствором Na_2CO_3 не выявил существенного изменения в морфологии волокнистого материала, и тем самым подтверждает результаты работы [3].

Определение сорбционных свойств нетканых материалов по отношению к парам воды проводили весовым методом. Образцы выдерживали в эксикаторах с определённым значением относительной влажности воздуха. 100%-ная влажность создавалась насыщенными парами воды за период в 3 часа. Показатели сорбционной емкости материалов, полученных из растворов ХЗ и КМХЗ составляют от 20 до 58%, что свидетельствует об их высокой способности поглощать влагу. Это, по-видимому, связано с особенностями структуры полимеров. Волокна могут иметь мелкие поры, что увеличивает удельную поверхность материала и способствует большему поглощению влаги поверхностью материала.

Как известно ХЗ гидрофобный по природе и его коэффициент растворимости очень низкий при pH=7,4. При переходе к КМХЗ наблюдается повышение гидрофильности, что и наблюдалось в нашем исследовании.

В результате данного исследования выявлено, что самыми оптимальными концентрациями формовочных растворов для получения ровных качественных НВ со средним диаметром 100- 200 нм в случае образца ХЗ -2($M_n=120$ кДа, СД=72) являются 7-8 % в 90% УК отвечающие значениям динамической вязкости 34.2-36 Па·с., степень деацетилирования и степень замещения ХЗ и КМХЗ влияет на средний диаметр нановолокон, средний диаметр волокна увеличивается с увеличением СД и СЗ образцов при неизменном значении электрического поля, а также показывает меньшее содержание дефектов и образование более однородных волокон по сравнению с нановолокнами из образцов с низкой СД и СЗ.

Литература

1. *Sattarova D.M.* // Preparation of Carboxymethyl chitosan nanofibers by electrospinning method // International Journal of Materials and Science, USA. 2019, 9(2). P.29-33.
2. *M.R.Kodirkhonov M.R., Vokhidova, N.R., Rashidova, S.S., Nie, X., Kadirkhanov,J.* // Hybrid nanocomposites of methylcellulose: physico-chemical and antimicrobial properties. // Cellulose chemistry and technology, 2023, N.1-2 (57). P.155-165.
- Sangsanoh P., Supaphol P.* // Stability improvement of electrospun chitosan nanofibrous membranes in neutral or weak basic aqueous solutions // Biomacromolecules. 2006.7. P.2710–2714.

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА *BOMBUX MORI* МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ

Д.М.Саттарова, М.Р.Кодирханов

Узбекистан, Наманган, Наманганский государственный педагогический институт

Исследование особенностей процесса формирования нановолокон (НВ) хитозана (ХЗ) в растворителе уксусная кислота проводились различными учеными. В работе [1] было найдено, что водная уксусная кислота (УК) в концентрации выше 30% проявляет эффективность в формировании нановолокон ХЗ, что объясняется со способностью концентрированной уксусной кислоты в воде понижать поверхностное натяжение раствора ХЗ и повышает заряженность струи без изменения вязкости раствора.

Нановолокна со средним диаметром 70 ± 45 нм были получены из 3% раствора ХЗ в 90 % концентрированной уксусной кислоте при напряжении 2.0 кВ/см и скорости течения 0.3 мл/ч. [2].

В настоящей работе было исследовано влияние концентрации УК (Beijing Chem.Works, Beijing SHIJ) на эффективность процесса электроспиннинга (ЭС) раствора хитозана *Bombyx Mori*. Были исследованы особенности протекания процесса электроспиннинга (ЭС) при использовании уксусной кислоты различной концентрации 10-90% с целью анализа эффекта влияния концентрации УК на формирование нановолокон. Для каждой концентрации УК была применена 5-9 % концентрация ХЗ.

Вискозиметр типа Уббеллоде для вискозиметрии для определения молекулярной массы, система ГПХ компании Waters, аппарат для электроспиннинга с высоким источником напряжения (DW-P503-1ACDFO, Tianjin Dongwen High Voltage Power Supply Limited Company, Китай), аппарат СЭМ JSM-5610 для определения структуры волокон и расчета их среднего диаметра. Молекулярно-массовые характеристики образцов определялись по методам, которые приведены в работе [3].

Результаты электроформования образца ХЗ с использованием разной концентрации УК показала что, начиная с 50% концентрации кислоты, наблюдалось накопление волокон с содержанием капель даже при повышении концентрации раствора. Когда ХЗ растворяли в УК с концентрацией 10 %, во всех случаях не наблюдалось формирование НВ даже при варьировании концентрацией ХЗ.

Из литературных данных известно, что основными параметрами электроформования, обеспечивающими стабильность процесса и образование бездефектных волокон, являются

вязкость, поверхностное натяжение растворов, значения которых, согласно теоретическим предпосылкам, должны находиться в определенных интервалах значений: динамическая вязкость от 0,05 до 1 Па·с и поверхностное натяжение ~ 50 мН/м [4]. Исходя из этого, исследованы значения поверхностного натяжения формовочных растворов образцов методом отрыва кольца. В результате эксперимента поверхностное натяжение раствора ХЗ ($M_n=120$ кДа, $СД=72$) в 50-90% концентрации уксусной кислоты было следующим 50%-33.7, 60%-32.4, 70%-31.7, 80%-31.4, 90%-30.6 мН/м.

Для успешного проведения процесса, вязкости всех растворов измеряли с помощью реометра Physica MSR 301 (Anton Paar, Австрия) для определения её оптимального значения и концентрации. В таблице приведены значения динамической вязкости растворов ХЗ примененных в качестве формовочных растворов для ЭС.

Таблица Значение динамической вязкости раствора

ХЗ -2($M_n=120$ кДа, $СД=72$) в УК в (Па·с)

№	Содержание ХЗ, %	Концентрация УК, %				
		50	60	70	80	90
1	5%	43.6	36.2	32.5	24.3	26.2
2	6%	45.3	38.5	34.4	28.9	27.7
3	7%	46.7	41.2	38.6	32.7	30.1
4	8%	47.2	45.6	41.4	36.2	34.2

Наблюдалось, что относительно низкое значение вязкости способствует формированию капель вместо продолжительных НВ. В низких концентрациях, где вязкость раствора низкая, тогда как поверхностное натяжение относительно высокое, на конце иглы стабильная струя не может формироваться, и за счёт этого образуются капли. При высокой концентрации возникает затруднение передвижения раствора полимера к игле, а также когезивная природа высоковязкостных растворов оказывает нежелательное влияние на успешное протекание электроформования. Применение высокой концентрации УК способствует понижению вязкости формовочного раствора.

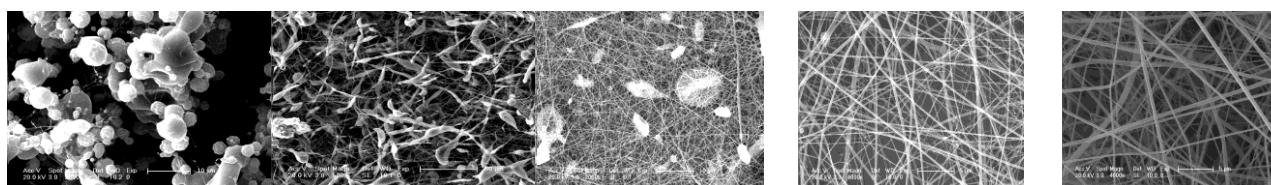


Рисунок. Морфологическая структура нановолокнистого материала из 8% раствора ХЗ-2 $M_n=120$ кДа, $СД=72$) в различных концентрациях УК 50% (А), 60% (Б), 70% (В), 80% (С) и 90% (Д).

Из рисунка видно, что резкие морфологические изменения наблюдались при увеличении концентрации уксусной кислоты при одинаковой концентрации раствора хитозана и других параметров процесса электроспиннинга. С увеличением концентрации кислоты морфология нановолокон постепенно менялась от смеси капель и волокон в однородные волокна с меньшим содержанием дефектов. Только в случае 8 % раствора хитозана ($M_n=120$ кДа, $СД=72$) в 90% уксусной кислоте формировалось более однородное нановолокно без каплевидных дефектов при значении электрического поля 1.33 кВ/см.

В результате данной работы было установлено, что 90 % уксусная кислота наиболее подходящая, поскольку она отвечает меньшему значению поверхностного натяжения формовочного раствора по сравнению с растворами той же концентрации с более низкими концентрациями кислоты, и таким образом одновременно увеличивает плотность заряда на струе, что может позволить применение более низкого значения электрического поля для формирования стабильной непрерывающейся струи. Было найдено, что 90% УК является наиболее подходящей, поскольку она уменьшает поверхностное натяжение и одновременно увеличивает плотность заряда струи, что может позволить применение более низкого значения электрического поля для формирования струи. Повышение концентрации кислоты способствовала уменьшению значения поверхностного натяжения и выступает как параметр ухудшающий перспективность процесса ЭС.

Литература

1. *Geng X., Kwon O., Jang J.* // Electrospinning of chitosan dissolved in concentrated acetic acid solution. // *Biomaterials*, Vol.26, №27, 2005, P.5427-5432.
2. *Vrieze S., Westbroek P., Camp T., Van Langenhove L.* // Electrospinning of chitosan nanofibrous structures: feasibility study // *J. Mater. Sci.* 2007. Vol. 42, № 19. P. 8029–8034.
3. *Sattarova D.M., Tojibayeva N.M., Otaxanova Z.A.* // Influence of electrospinning process conditions on the morphology of nanofibers. // *Uzbek Chemical Journal*. 2024.№.4. P.10-103.
4. *Филатов Ю.Н.* // Электроформование волокнистых материалов. // Под редакцией В.Н.Кириченко. М.: ГНЦРФНИФХИ им. Л.Я.Карпова. 2001. с.231

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛОСКИХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРИМИДА ДЛЯ ЗАДАЧ ОЧИСТКИ ГЕЛИЯ

А.А. Сысоев¹, А.А. Атласкин¹, М.Е. Атласкина¹, К.А. Смородин¹, С.С. Крючков²,

И.В.Воротынцев³

¹ *ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,*

Россия, Москва

² *ФГАОУ ВО Первый МГМУ им. И.М. Сеченова Минздрава России (Сеченовский*

Университет), Россия, Москва

3 – АО «ВНИИСВ», Россия, Тверь

Гелий – невозобновляемый, благородный газ с уникальными свойствами, такими как инертность и негорючесть, очень низкая температура кипения и малый размер молекулы. Имеет широкий спектр важных научных, промышленных и медицинских применений (криогеника, электроника, оптоволокно, лабораторные исследования, МРТ). Месторождения природного газа являются единственными практическими источниками гелия. С быстрым ростом мирового спроса на гелий ценность месторождений природного газа значительно возрастает, даже если они содержат очень небольшие количества гелия (от 0,3 до 2 об. %). Извлечение гелия из природного газа с помощью обычных процессов криогенной дистилляции и адсорбции является энергоемким и дорогим и требует включения технологических линий по производству гелий прямо в структуру добывающих заводов и предприятий.

Существующая на данный момент проблема связана не только с добычей гелия, но с его потреблением и утилизацией. Уже сейчас современные потери гелия при утилизации гелийсодержащих газов резко превышают объемы его потребления и производства. Ныне в мире добывается примерно 150–170 млн. м³ гелия, попутно утрачивается еще около 600–650 млн. м³. Уже на протяжении полувека наблюдается устойчивый рост годового потребления гелия в мире на 6-7 %, но сырьевая база гелия при этом ограничена и невосполнима, к тому же, гелию во многих областях применения просто нельзя найти замены (Таблица 1).

Таблица 1. Динамика мирового потребления гелия, (млн. м³/год).

Страны	Потребление по годам, млн. м ³							
	1982	1987	1992	1994	1998	2000	2010	2020
США	24,6	49,3	65,2	69,2	84,2	89,6	110	200
Страны Европы	7,4	9,8	17,1	18,8	25	26	40	80
Канада	-	-	-	-	2,5	3	25	35
Россия	3,6	7,8	3,8	-	<1	<1	10	15
Другие страны	2,8	2,0	6,5	8,2	6,3	7,0	17	45
Всего	40,3	73,5	102,7	106,5	133	140	220	410

Одним из примеров нерационального использования гелия является его использование для нужд баллонного воздухоплавания, или лифтинга. Около 10 % всего добываемого гелия выступает в качестве альтернативного вида топлива для заправки аэростатов, метеозондов, дирижаблей. Вообще, именно эта отрасль явилась пионерской в промышленном использовании и производстве гелия. Все это возможно благодаря тому, что подъемная сила гелия почти равна водородной (92 % от нее), но гелий, при этом, совершенно безопасен и негорюч, в отличие от водорода. Однако существует и обратная сторона такого применения гелия. После эксплуатации в летательных аппаратах гелий «сливается» и утилизируется в виде отработанного топлива, тем самым лишая промышленность ценного продукта и сокращая его запасы. Одним из способов решения данной проблемы может послужить его регенерация с применением мембранных технологий. Учеными уже была продемонстрирована техническая осуществимость процесса мембранного восстановления гелия из природного газа [1]. Процессы мембранного разделения газа широко исследованы, а также технически и экономически более выгодны, поскольку оборудование для проведения таких процессов обладает компактными размерами и низкой металлоемкостью, процессы легко масштабируемы и требуют минимального аппаратного оформления и обслуживания.

Первоочередной задачей для реализации процесса получения и регенерации гелия с использованием мембранных технологий является выбор полимерного материала, из которого впоследствии изготавливаются мембраны. Согласно литературным источникам наиболее подходящим полимером для разделения гелия служит полиэфиримид и полиимид [2]. Именно поэтому данная работа была посвящена получению полимерной композиции на основе полиэфирмида и изготовлению из нее плоской мембраны по технологии NIPS (non-solvent induced phase separation).

Для синтеза полимерного раствора использовали полиэфиримид марки «Ultem™ 1000» (PEI, $M_w = 66$ kDa, $M_n = 39,5$ kDa). В качестве растворителя выступали N-метил-2-пирролидон (NMP, $T_k = 204$ °C, purity > 99 %) и тетрагидрофуран (THF, $T_k = 66$ °C, purity > 99 %). PEI добавляли порциями в термостатированную при 60 °C колбу, заполненную NMP. После полного растворения PEI в NMP добавили весь объем второго растворителя THF. Раствор выдерживали в течение 24 часов при 60 °C. Окончательный состав раствора (по масс. %) был следующим: NMP – 60 %, THF – 20 %, PEI – 20 %. Получения гомогенный вязкий раствор желтого цвета выдерживали при комнатной температуре в течение 12 часов с последующей дегазацией с применением ультразвуковой ванны. Плоскую мембрану изготавливали по методу инверсии фаз (NIPS): для этого нужное количество полимерного раствора выливали на предварительно очищенную зеркальную поверхность и с помощью аппликаторного ножа заданной толщины (50, 75, 100 мкм) формировали плоскую пленку. Затем зеркало помещали в осадительную ванну с дистиллированной водой комнатной температуры. После отслоения от зеркала мембрана несколько раз выдерживалась в воде для частичного удаления растворителя. Для полного удаления растворителя мембрана вымачивалась последовательно сначала в ванне с гексаном, а затем в ванне с изопропиловым спиртом. Далее мембрану сушили при комнатной температуре и атмосферном давлении в течение 3 суток, поскольку повышенная температура оказывает негативный эффект на прочностные характеристики мембраны.

Полученная плоская полимерная мембрана будет изучена в будущем на предмет ее афизико-химических свойств (СЭМ), а с помощью методов ГХ будут исследованы ее газотранспортные характеристики (показатели проницаемости и селективности).

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта лаборатории "Лаборатория технологий веществ электронной чистоты" проект № FSSM-2025–0004

Литература:

- Alqaheem Y., Alomair A. // Journal of the Chinese Chemical Society. 2019. V. 66. № 1. P. 1–7.
- Bakeri Gh., Matsuura T., Ismail A.F., Rana D. // Separation and Purification Technology. 2012. V. 89. № 7. P. 160–170.

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ИРТЕРПОЛИМЕРНОГО КОМПЛЕКСА ХИТОЗАН/Na-КМЦ ПО БЕНЗОЛУ И ТОЛУОЛУ

М.Р.Кодирхонов, Н.Ж.Абдуллаев

*Наманганский государственный педагогический институт,
Наманган, Узбекистан*

Поиск новых и улучшенных адсорбентов для бензола и толуола остается важной задачей в области экологии и химической технологии. Новые адсорбенты могут привести к созданию более дешевых, энергоэффективных, экологически чистых материалов, а также селективных методов идентификации бензола и толуола [1-3].

С целью определения механизма сорбции молекул бензола и толуола на пленке иртеполимерного комплекса (ИПК) ХЗ/Na-КМЦ [4] и факторов, влияющих на процесс сорбции проведены сорбционные исследования этих систем [5]. Сорбционные свойства пленок ИПК ХЗ/Na-КМЦ по отношению к органическим веществам исследованы вакуумно-калориметрическим методом. Определены значения дифференциальной теплоты, изотермы, значения энтропии и термокинетики сорбции бензола и толуола на ХЗ и ИПК ХЗ/Na-КМЦ. Изучением полученной дифференциальной теплота адсорбции, изотермы и времени теплового равновесия молекул бензола и толуола на пленках ХЗ и ИПК ХЗ/Na-КМЦ с различными соотношениями (9:1, 1:9, 1:1), пояснены характер сорбции. Приводятся данные дифференциальной теплоты, изотермы, значения энтропии и термокинетики сорбции бензола и толуола на хитозане и ИПК ХЗ/Na-КМЦ.

На рисунке 1 ((а) 1,2,3,4) показаны разности теплоты адсорбции молекул бензола на хитозане, хитозане/Na-КМЦ (9:1), (1:9), (1:1) ИПК.

В начале адсорбция молекул бензола имеет высокие значения энтропии адсорбции для всех образцов. В этом случае наблюдается подвижность молекул бензола на поверхности хитозана и хитозана/Na-КМЦ. Последующая адсорбция при отрицательных значениях объясняется проникновением молекул бензола во внутренние части хитозана и ИПК хитозана. В этом случае молекулы бензола становятся неподвижными. Молекулы бензола сильно адсорбируются на образце хитозан/Na-КМЦ (9:1). В этом образце средняя интегральная энтропия адсорбции бензола составляет -19,98 Дж/моль·К.

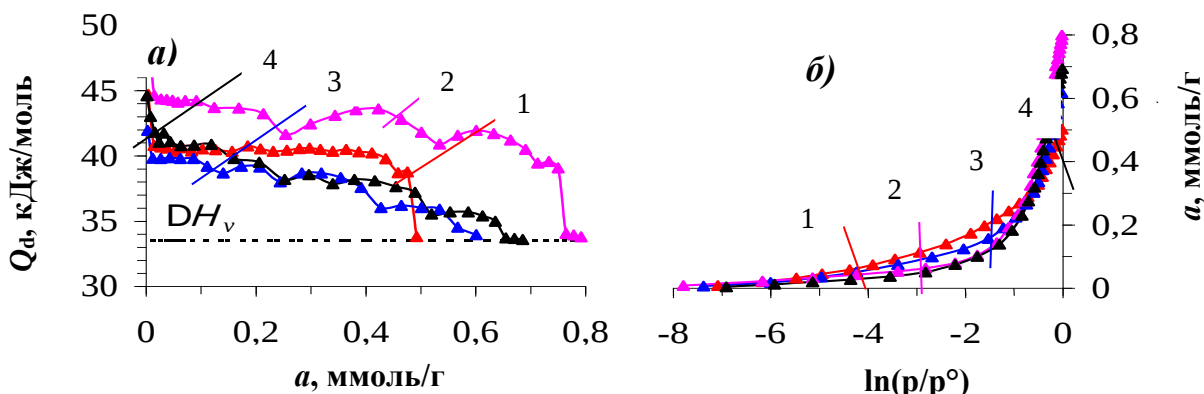


Рисунок 1. Дифференциальная теплота адсорбции бензола (а): горизонтальная штриховая линия—теплота конденсации бензола; изотерма адсорбции бензола (б): 1-хитозан, 2-хитозан/Na-КМЦ (9:1), 3-хитозан/Na-КМЦ (1:9), 4-хитозан/Na-КМЦ (1:1).

На рисунке 2 ((а) 1,2,3,4) представлены графики энтропии адсорбции молекул бензола на хитозане, хитозане Na-КМЦ (9:1), (1:9), (1:1) ИПК.

По уравнению Гиббса-Гельмгольца рассчитывалась дифференциальная молярная энтропия (ΔS_d) адсорбции бензола на хитозановой пленке.

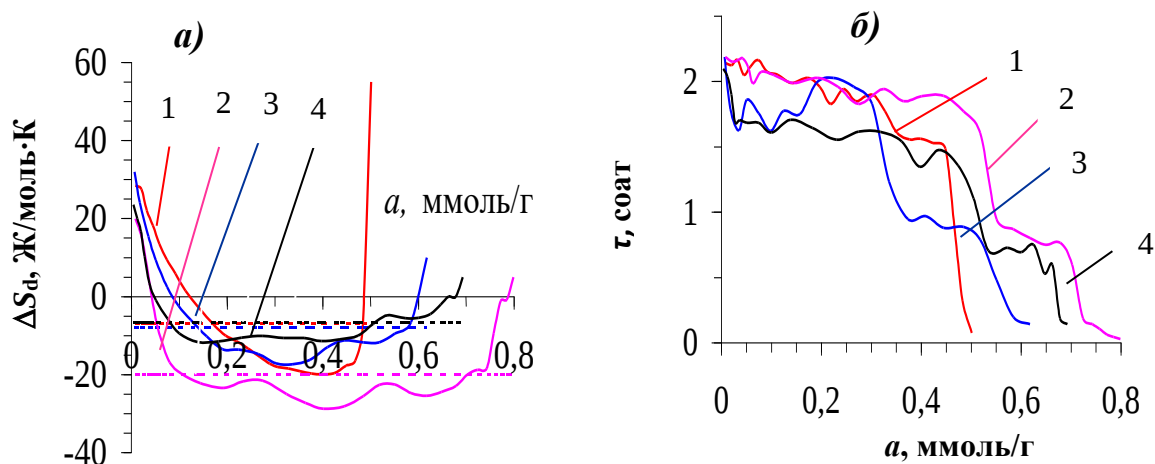


Рисунок 2. Энтропия адсорбции молекулы бензола (а): горизонтальная штриховая линия - средняя молярная интегральная энтропия; Адсорбционная термокинетика молекулы бензола (б): 1-хитозан, 2-хитозан/Na-КМЦ (9:1), 3-хитозан/Na-КМЦ (1:9), 4-хитозан/NaКМЦ (1:1).

На рисунке 2 ((б) 1,2,3,4) показано время теплового равновесия адсорбции молекул бензола на хитозане, хитозане/Na-КМЦ (9:1), (1:9), (1:1) ИПК. Во всех образцах время начального равновесия составляло ~2 часа. Время равновесия адсорбции бензола в образцах хитозана и хитозана/Na-КМЦ (9:1) выше, чем в других

образцах, из-за большого количества центров сорбции. В конце процесса время теплового баланса составляет несколько минут.

Таким же образом исследована адсорбция молекул толуола на хитозане и ИПК, хитозан/Na-КМЦ (9:1), (1:9), (1:1). Для хитозановой пленки начальные дифференциальные температуры адсорбции толуола составляют 41,46 кДж/моль, 41,21 кДж/моль при (9:1), 39,81 кДж/моль при (1:9) и (1:1) 39,76 кДж/моль. Из-за наличия метильной группы в молекуле толуола он не сохраняет постоянную тепловую значению, как бензол, при адсорбции на пленке хитозана. Молекулы толуола сорбируются для хитозановой пленки 0,3 ммоль/г, 0,5 ммоль/г (9:1), 0,37 ммоль/г (1:9) и 0,4 ммоль/г (1:1).

Таким образом, было обнаружено, что во время адсорбции молекул бензола на хитозановой пленке дифференциальное тепло идет относительно постоянным, а в пленках ИПК хитозан/Na-КМЦ оно ступенчато уменьшалось. Этот эффект процесса адсорбции объясняется зависимостью сорбции от природы функциональных групп в ИПК. Характер процесса адсорбции объяснили природой функциональных групп полимеров, а также существованием межмолекулярных гидрофобных взаимодействий между ароматическими соединениями и полисахаридами ИПК.

Список литературы.

- 1.X. Sun, C. Wang, Y. Li, W. Wang and J. Wei, Treatment of phenolic wastewater by combined UF and NF/RO processes, *Desalination*, 2015, 355,68–74.
- 2.S. Yu. Bratskaya, Yu. A. Azarova, E. G. Matochkina, M. I. Kodess, Yu. G. Yatluk, A.V.Pestov N-(2-(2-pyridyl) ethyl) chitosan: Synthesis, characterization and sorption properties // *Carbohydr. Polym.*–2012.–V. 87.–№ 1. P. 869–875.
- 3.Farhadiana. M, Ducheza. D, Vachelarda. C, Larroche. C. Monoaromatics removal from polluted water through bioreactors-A review. *Water Res.* 2008, 6A7, 1325–1341.
4. Кодирхонов, Р. Милушева, А.Холмуминов. Исследование структуры и свойств поликомплексов полисахаридов из местных сырья//Химический журнал Казахстана., 2015, №2 (50), С.144-148.
5. Nodirkhon, A., Kodirkhonov, M., Oybek, E., Ibrokhim, S. Absorption of Ag⁺ Ions on Polymer Membranes Based on Chitosan and Na-Carboxymethylcellulose.// *AIP Conference Proceedings*. 2022, 2432, 050065.

ВЛИЯНИЕ ИЗОМЕРИИ БИФЕНИЛЕНОКСИ(ДИФТАЛЕВОГО) АНГИДРИДА НА СВОЙТСТВА ПОЛИЭФИРИМИДОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Д.А. Чистякова¹, А.Ю. Цегельская¹, В.Л.Баклагин², И.Г. Абрамов², А.А. Кузнецов¹, А.Е.

Солдатова¹

¹ФБГУН Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С.Ениколопова

РАН, Москва, Россия

²Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия

Ароматические полиимиды ввиду жёсткой структуры полимерного звена и сильного межцепного взаимодействия обладают рядом полезных свойств – высокими термо- и теплостойкостью, превосходными механическими свойствами, химической и радиационной стойкостью, высокой селективностью и низкой проницаемостью в газоразделении. Однако эти же особенности структуры способствуют низкой растворимости в органических растворителях и плохой перерабатываемости полиимидов. Одним из способов улучшения перерабатываемости без снижения термических и механических свойств является использование 3,3'- и 3,4'- изомеров диангидридов, искривляющих полимерную цепь и, таким образом, способствующих увеличению конформационного набора макромолекул. Такой способ химического дизайна, в том числе, позволяет улучшить растворимость полиимидов в хлороформе и повысить их проницаемость, что делает решение данной проблемы актуальным и в области газоразделения.

В представленной работе содержатся результаты исследования изменения свойств изомерных полиэфиримидов (ПЭИ) при переходе от традиционно используемого 4,4-изомера диангидрида к 3,3'- и 3,4'-изомерам. Для синтеза изомерных диангидридов была использована реакция нуклеофильного нитрозамещения 3- и 4-нитрофталдинитрилов различными бисфенолятами калия с последующим омылением нитрильных групп и дегидратацией образовавшихся карбоксильных групп. В отличие от ранее опубликованных работ по этой теме, данное исследование включает не только линейки ПЭИ на основе 3,3'- и 4,4'-изомеров, но и серию впервые полученных полиимидов на основе 3,4'-изомера – 3,4'-бифениленокси(дифталевого) ангидрида.

Методом высокотемпературной каталитической поликонденсации в расплаве бензойной кислоты синтезированы три серии ПЭИ на основе изомеров бифениленокси(дифталевого) ангидрида (3,3'-, 3,4'- и 4,4'-БФОДА) и ряда диаминов. Схема реакции представлена на рисунке 1.

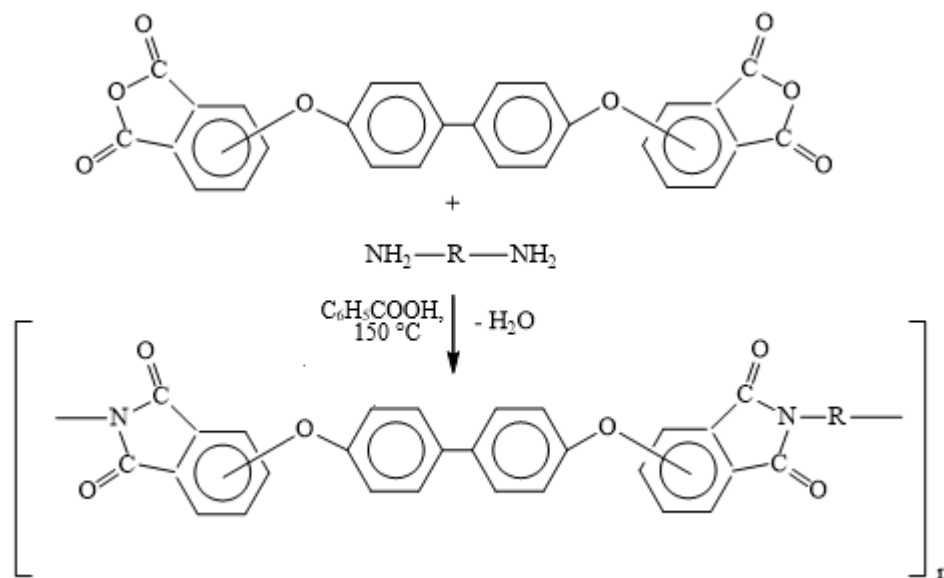


Рисунок 1. Схема реакции синтеза ПЭИ на основе изомеров БФОДА

Структура полученных ПЭИ подтверждена с использованием ИК- и ^1H ЯМР-спектроскопии. Были исследованы растворимость, молекулярно-массовые характеристики, термические, механические и реологические свойства расплавов изомерных ПЭИ. Было продемонстрировано, что лучшими переработочными свойствами – растворимость во многих органических растворителях и наиболее низкие значения комплексной вязкости – обладают полимеры на основе несимметричного 3,4'-БФОДА. Кроме того, ПЭИ на основе 3,4'-БФОДА обладают большей термостойкостью по сравнению с образцами на основе 3,3'-БФОДА.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, номер темы FFSM-2024-0005.

Литература:

Kuznetsov A.A., Tsegelskaya Y.A. //Solvents, Ionic Liquids and Solvent Effects, IntechOpen, 2020. P. 43-64.

ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ МЕМБРАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

Докучаев Н.Л., Котенко А.А., Кузьменко М.Е., Хакимов А.Р.

Искандарова И.М., Книжник А.А., Потапкин Б.В.

НПК «Грасис», ООО «Кинтех Лаб», Москва, РФ

В последние десятилетия мембранное разделение газовых смесей находит всё большее применение благодаря простоте, надёжности и экономичности газоразделительной установки. Одним из способов мембранного разделения газов является использование тонкого полого волокна с асимметричной структурой, на поверхности которого находится тонкий газоразделяющий слой. Современные полимеры характеризуются высокой селективностью, позволяя получить на выходе газы высокой чистоты.

Оптимизация процесса разделения в современной мембранной установке невозможна без предсказания поведения газов в процессе разделения, а точное предсказание этого поведения требует учета важных факторов неидеальностей при мембранном разделении.

Для моделирования поведения газов в газоразделительной установке, а также для оптимизации процесса разделения был разработан программный комплекс, основанный на наиболее полной математической модели процесса газоразделения, включающей основные эффекты неидеальности.

В частности, модель учитывает отличие газа от идеального, приводящее как к тепловому эффекту Джоуля-Томсона (охлаждению или нагреву мембранного модуля при газоразделении), так и к изменению фактора фугитивности (летучести) газа, что влияет на величину потока газа через мембрану. Модель также учитывает возможные транспортные ограничения при прохождении газа через пограничный слой у мембраны и через подложку, приводящие к обогащению слабо проникающих компонент и обеднению быстро проникающих компонент (то есть, концентрационную поляризацию).

Помимо этого, реализована возможность учесть неидеальность структуры потоков — отличие от идеальной схемы параллельных или перпендикулярных

потоков, что позволяет смоделировать сложное неоднородное перемешивание газов вдоль модуля.

Также в программном комплексе имеется возможность учесть неидеальность самого мембранного элемента, например, неоднородность плотности упаковки волокон, которая может приводить к так называемому «проскоку» газа, когда у части газа время пребывания в модуле заметно меньше из-за более высокой скорости течения газа в областях с низкой плотностью упаковки или с большим диаметром волокон.

Апробация программного комплекса была успешно проведена на широком наборе процессов газоразделения, включающем литературные данные, а также экспериментальные данные НКП «Грасис».

Оценка влияния разных факторов неидеальности на характеристики мембранного модуля показала, что учет фугитивности может приводить к изменению потока газа через мембрану на десятки процентов при высоких давлениях (более 50 бар). Влияние концентрационной поляризации обычно мало для мембран с проницаемостью меньше 500 GPU. Учет отличия конфигурации потока газа от режима идеального противотока важно для описания малых остаточных концентраций (высоких степеней отбора) в ретентате и зависит от геометрии картриджа. В целом, при высоких степенях отбора компонент (более 95%) следует учитывать неоднородности мембранного модуля, приводящие к различию степеней отбора в разных местах модуля.

Разработанная модель мембранного элемента была интегрирована в среду моделирования Aspen Hysys, а также в табличный редактор Microsoft Excel. В первом случае модель может быть использована для расчета технологического процесса, включающего различные типы химических реакторов и установок, в том числе, многостадийные системы газоразделения с применением рециклов потоков. Во втором случае разработанная модель может быть использован для решения обратной задачи восстановления параметров проницаемостей по экспериментальным данным.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕМБРАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ВЫДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Е.А. Степанова, Д.Н. Шаблыкин, М.С. Кудрявцева, А.Н. Петухов

ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, РФ

Газогидратная кристаллизация – перспективный метод для применения в области переработки природного газа, несмотря на традиционное восприятие газовых гидратов как негативного явления в нефтегазовой промышленности. Существует множество исследований, посвященных применению газогидратной технологии в этой сфере. Одной из перспективных отраслей применения является разделение газов.

Был проведен эксперимент по разделению природного газа с помощью газовых гидратов. Следующий шаг – это повышение эффективности процесса с соблюдением непрерывности. Для этого в качестве дополнительного разделения было выбрано мембранное газоразделение. Оба процесса осуществлялись в едином массообменном аппарате, не увеличивая количество стадий.

Использование только мембранного газоразделения не является эффективным методом. Однако в литературе уже известны случаи комбинирования мембранной технологии с газогидратной кристаллизацией, но все они были рассмотрены в качестве двух разных стадий, что нарушает непрерывность процесса и увеличивает масштабы аппарата.

Целью настоящей работы являлось получение данных по содержанию компонентов в газогидратной фазе и в пермеате в ходе газогидратно-мембранного разделения для оценки эффективности разделения смеси природного газа, а также сравнение результатов с непрерывным режимом для выбора наиболее эффективного метода.

Прежде, чем выбирать конфигурацию мембранного модуля, на основе данных о характеристиках мембраны, рассчитывали удельный поток газовой смеси на единицу площади мембраны, исходя из которого регулировали поток ретентата согласно заданным соотношениям ретентата к пермеату: 1/1, 2/1, 5/1, 10/1. Эти соотношения подбирались исходя из того, чтобы газогидратный поток был сравним с потоком пермеата. Каждое соотношение соответствовало определенной газогидратной доле

отбора θ : 0.65, 0.6, 0.55, 0.4. Суммарная площадь селективного слоя выбранного мембранного модуля составила 74,64 см².

Мольные доли компонентов в газогидратной фазе в зависимости от доли отбора представлены на рисунке 1.

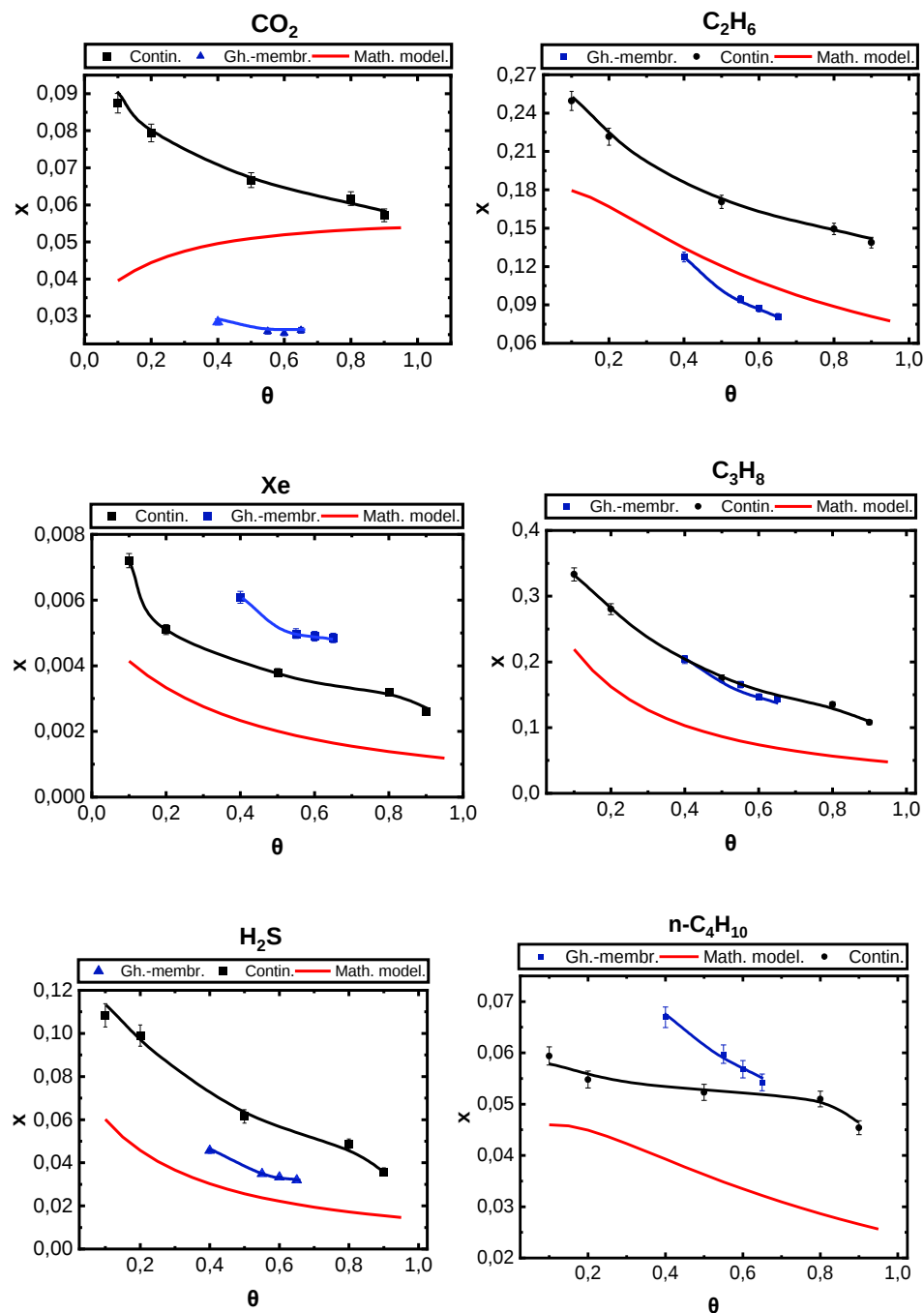


Рисунок 1 – Содержание компонентов в газогидратной фазе в зависимости от доли отбора в непрерывном, газогидратно-мембранном режиме и полученные с помощью математического моделирования

Математическое моделирование не в полной мере отражает процесс. Экспериментальные и теоретические кривые не сходятся количественно, однако имеют общие тенденции. Несмотря на то, что для моделирования были использованы параметры мембранных волокон, эксперимент оказался эффективнее. Это связано с тем, что математическая модель не учитывает конструктивных особенностей аппарата. В математической модели высокими оказались значения для азота и метана.

Кислые компоненты (сероводород и диоксид углерода) эффективнее концентрируются в подмембранном пространстве, изменяя при этом содержание в газогидратной фазе других компонентов. Мольная доля диоксида углерода в эксперименте уменьшилась примерно на 55%, по сравнению с газогидратным режимом. Математическая модель показала значение еще на 30% ниже. Экспериментальная кривая содержания сероводорода в газогидратной фазе в комбинированном режиме пересекает смоделированную кривую при доле отбора 0,6. При значениях левее точки пересечения эксперимент показывает более высокую мольную долю, тогда как правее – более низкую. Пересечение математического моделирования и эксперимента газогидратно-мембранной кристаллизации наблюдается также для азота (пересечение происходит в диапазоне долей отбора 0,6-0,65). H_2S и CO_2 – основные компоненты, проникаемые через мембрану. Помимо этого, сероводород занимает малые газогидратные полости, а диоксид углерода способен занимать и малые, и большие газогидратные полости.

Рассмотрим выделение этана и пропана из смеси природного газа. Оба компонента занимают большие газогидратные полости. При выделении этих компонентов из газовой смеси, решающую роль играют компоненты с большим диаметром молекул, которые способны «конкурировать» за заполнение кристаллических структур. Компоненты, хорошо проникаемые через мембрану, по большей части заполняют малые полости, тогда как пропан – большие. Однако диоксид углерода способен заполнять и большие полости. В нашем случае снижение сероводорода и диоксида углерода в газогидратной фазе не привело к изменению мольного содержания пропана, но процент его извлечения увеличился.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 22-79-10222.

Научное издание

МЕМБРАНЫ-2025

XVI Международная научная конференция

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

Адрес сайта в сети Интернет www.rusmem.ru

Компьютерная верстка: Грушевенко Е.А.

Текст репродукции с оригинала авторов

Отпечатано с оригинала-макета заказчика

в республиканском унитарном предприятии

«Издательский центр Белорусского государственного университета».

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,

распространителя

печатных изданий No 2/63 от 19.03.2014.

Ул. Красноармейская, 6, 220030, Минск.



АКАДЭМІЯ НАВУК

15 - 20 сьнябра 2025 г.
г. Мінск, Беларусь

ISBN 978-5-6052873-6-0



9 785605 287360 >