

---

## МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИЕ МЕМБРАНЫ: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА. II. ИОНСЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА НАНОФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН

*Е.В. Хатайбе, А.Н. Нечаев, В.В. Березкин, В.П. Федотов<sup>\*)</sup>, Л.И. Трусов<sup>\*)</sup>,  
Р.А. Пензин<sup>\*)</sup>, А.А. Свитцов<sup>\*)</sup>*

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва

<sup>\*)</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

Исследованы ионселективные свойства металлокерамических мембран "Трумем" (МКМ), полученных на основе ультрафильтрационных МКМ методом электроосаждения. Показано, что этот метод позволяет формировать бездефектные мембраны, обладающие ионселективными свойствами. Модификация таких МКМ  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисиланом ( $\gamma$ -АПТЭС) позволяет получить мембраны с гидролитически устойчивым селективным слоем и повысить ионселективные свойства МКМ.

*Ключевые слова:* мембрана, наночистота,  $\gamma$ -АПТЭС, модификация, селективность.

The ion selective properties of metal ceramic membranes "Trumem" (MCM), produced on the basis of ultrafiltrational MCM by a method of electro-precipitation, were investigated. It was shown, that the method of electro-precipitation allows to obtain defects free membranes with ion selective properties. The MCM modification by  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane ( $\gamma$ -APTES) allows to obtain the membranes with hydrolytically stable selective layers and to increase the MCM selective properties.

*Key words:* membrane, nanofiltration,  $\gamma$ -APTES, modification, selectivity.

### 1. Введение

В соответствии с представлениями, развиваемыми в рамках электрохимической теории наночистоты, основными факторами, определяющими ионную селективность мембран, являются: поверхностный заряд мембраны, знак и величина заряда иона и его подвижность. Изменение одного из этих параметров может приводить к изменению селективности наночистотной мембраны [1]. В данной статье представлены исследования, цель которых – выяснение принципиальной возможности синтеза наночистотных металлокерамических мембран (МКМ), а также, в случае успешной его реализации, определение основного механизма ионной селективности и путей совершенствования основных эксплуатационных свойств (производительность, селективность) таких мембран.

### 2. Возможности метода электроосаждения для синтеза наночистотных МКМ

На первом этапе работы была определена принципиальная возможность использования метода электроосаждения для синтеза наночистотных МКМ.

Объектами исследований были выбраны МКМ с номинальными диаметрами пор (согласно сертификату производителя) 10 нм, 5 нм и 3 нм<sup>\*)</sup>, полученные на основе ультрафильтрационных мембран "Трумем" [2] с номинальным диаметром пор 50 нм методом электроосаждения из растворов солей, содержащих Al, Si.

Для определения концентрации ионов в растворе использовали иономер ОР-300 (фирма Radelkis, Венгрия) с набором специфических ионселективных электродов (фирма

---

<sup>\*)</sup> Величина номинального размера пор ( $D_{ном.}$ ) определена производителем мембран в экспериментах по газоразделению. В дальнейшем именно эти величины приводятся в качестве структурной характеристики исследуемых мембран.

"ИОНИКС-альфа", Россия) на  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ . Систематическая ошибка в определении концентраций и селективности не превышала 3 %.

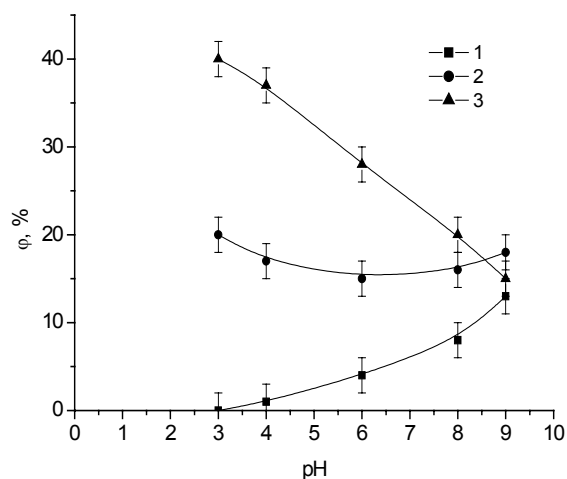
Проверка наночистотных свойств серии МКМ с  $D_{\text{ном.}}=10$  нм показала, что ряд образцов обладает слабыми наночистотными свойствами при разделении стандартного 0,01 М раствора КСl. В дальнейшем только для этих образцов проводили исследования их селективных свойств в растворах электролитов валентного типа 1-1(KCl), 1-2( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), 2-1( $\text{MgCl}_2$ ), 2-2( $\text{CuSO}_4$ ) при условии постоянства ионной силы растворов.

Это связано с тем, что ионная селективность наночистотных мембран существенным образом зависит от ионной силы раствора (10 нм – достаточно крупные поры) [3]. Особо следует отметить, что все измерения селективности проводили при трансмембранном давлении  $\Delta P=5$  МПа, как правило, обеспечивающем для обратночистотических и наночистотных мембран режим предельной селективности [3]. Для образцов мембран ( $D_{\text{ном.}}=10$  нм), обладающих максимальной селективностью, исследовали влияние рН раствора (в диапазоне рН 3-9) на их ионселективные свойства.

**Таблица 1.** Ионная селективность и производительность наночистотных МКМ ( $D_{\text{ном.}}=10$  нм) при разделении электролитов различного валентного типа ( $\Delta P=5$  МПа)

Мембраны*	$\varphi_{1-1}$ , %	$\varphi_{2-1}$ , %	$\varphi_{1-2}$ , %	$\varphi_{2-2}$ , %	$Q_0$ , $\text{м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$
I	16	28	5	12	0,32
II	7	25	0	5,3	0,33
III	0	20	0	0	0,34

\* Результаты представлены для трех образцов мембран



**Рис. 1.** Зависимость ионной селективности наночистотных МКМ ( $D_{\text{ном.}}=10$  нм) от рН разделяемых растворов электролитов различного валентного типа (1- $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 2- $\text{KCl}$ ; 3 –  $\text{MgCl}_2$ )

По характеру представленных зависимостей (табл. 1 и рис. 1) для электролитов различного валентного типа можно судить о механизме ионной селективности мембран. Практически во всем диапазоне рН сохраняется следующий ряд селективности  $\varphi_{2-1} > \varphi_{1-1} > \varphi_{1-2} > \varphi_{2-2}$ , который характерен для положительно заряженных мембран [4].

Таким образом, в описанной выше серии опытов было показано, что МКМ с  $D_{\text{ном.}}=10$  нм, синтезированные методом электроосаждения, обладают ионселективными свойствами.

Значения селективности и коэффициентов проницаемости МКМ с  $D_{\text{ном.}}=5$  нм и селективными слоями из оксида кремния при разделении водных растворов электролитов различного валентного типа приведены в табл.2.

**Таблица 2.** Ионная селективность и коэффициент проницаемости нанофильтрационных МКМ ( $D_{\text{ном.}} = 5 \text{ нм}$ ) при разделении электролитов различного валентного типа ( $\Delta P = 5 \text{ МПа}$ )

$\varphi_{1-1}, \%$	$\varphi_{2-1}, \%$	$\varphi_{1-2}, \%$	$\varphi_{2-2}, \%$	$Q_0, \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$
25	8	61	20	0,02

Характер зависимости селективности мембран ( $\varphi_{1-2} > \varphi_{1-1} > \varphi_{2-2} > \varphi_{2-1}$ ) свидетельствует о влиянии отрицательного заряда селективного слоя, обусловленного наличием силанольных групп. Следует отметить, что селективность при разделении электролитов валентного типа 1-1 немного выше, чем для мембран с  $D_{\text{ном.}} = 10 \text{ нм}$ ,

однако, она осталась на достаточно низком уровне.

Данные по разделению электролитов различного валентного типа для МКМ с  $D_{\text{ном.}} = 3 \text{ нм}$  представлены в табл. 3.

**Таблица 3.** Изменение селективных свойств нанофильтрационных МКМ после однократной обработки  $\gamma$ -АПТЭС ( $\Delta P = 5 \text{ МПа}$ )

Мембрана	$\varphi_{1-1}, \%$	$\varphi_{2-1}, \%$	$\varphi_{1-2}, \%$	$\varphi_{2-2}, \%$	$Q_0, \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$
$D_{\text{ном.}} = 3 \text{ нм}$ :					
исх.	28	12	61	24	0,04
модиф.	58	79	19	39	0,02
$D_{\text{ном.}} = 10 \text{ нм}$ :					
исх.	0	20	0	0	0,34
модиф.	31	7	51	20	0,11

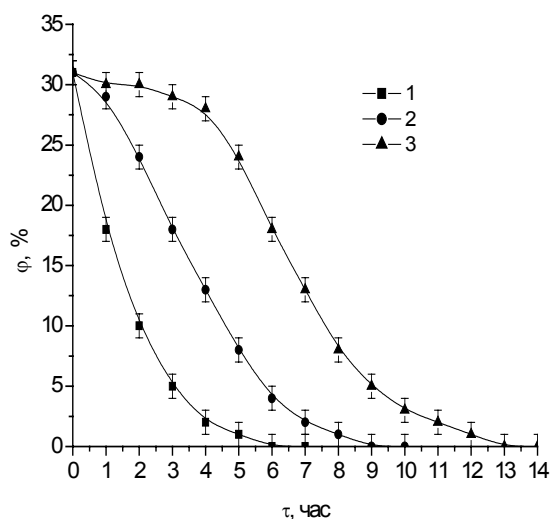
По своим селективным свойствам эти мембраны оказались близки к МКМ с  $D_{\text{ном.}} = 5 \text{ нм}$ , но отличительной их особенностью является высокая производительность. Селективный слой мембран заряжен отрицательно, о чем косвенно свидетельствует ряд селективности для растворов различного валентного типа:  $\varphi_{1-2} > \varphi_{1-1} > \varphi_{2-2} > \varphi_{2-1}$ .

Для данных мембран исследовали также влияние подвижности ионов в растворе на ионоселективные свойства, для чего проводили эксперименты по разделению растворов хлоридов щелочных металлов. Селективность составила: по ионам  $\text{Cs}^+$  – 35 %, по  $\text{K}^+$  – 28 %, по  $\text{Na}^+$  – 20%, по  $\text{Li}^+$  – 18 %. Ряд селективности  $\varphi(\text{Cs}^+) > \varphi(\text{K}^+) > \varphi(\text{Na}^+) > \varphi(\text{Li}^+)$  соответствует предсказаниям электрохимического механизма обратного осмоса для отрицательно заряженных мембран [4].

Зависимость селективности от рН для МКМ с  $D_{\text{ном.}} = 3 \text{ нм}$  и  $D_{\text{ном.}} = 5 \text{ нм}$  не удалось получить в связи с тем, что при проведении этих экспериментов была обнаружена гидролитическая неустойчивость селективного слоя, что выражалось в падении во времени селективности мембраны по стандартному раствору 0,01 М КСl.

Особенно заметно нарушение селективного слоя наблюдается при работе мембран в кислых (рН 3) и щелочных (рН 9) растворах. Кинетика падения ионной селективности МКМ для растворов с различным рН показана на рис. 2.

Гидролитическая неустойчивость селективного слоя является одним из самых существенных



**Рис. 2.** Зависимость ионной селективности нанофильтрационных МКМ ( $D_{\text{ном.}} = 5 \text{ нм}$ ) от времени фильтрации растворов КСl ( $I = 0,01 \text{ М}$ ) с различными значениями рН (1 – рН 9; 2 – рН 3; 3 – рН 6)

недостатков исследованных образцов МКМ. Кроме этого, результаты исследований ионселективных свойств МКМ дают основания полагать, что значения эффективных диаметров пор, представленные производителем, были занижены для всех испытанных мембран.

Таким образом, было установлено, что метод электроосаждения позволяет формировать на основе ультрафильтрационных МКМ бездефектные положительно и отрицательно заряженные в нейтральной области рН мембраны, обладающие нанофильтрационными свойствами. Однако сформированный на поверхности мембран селективный слой с нанопорами гидролитически неустойчив.

### 3. Модифицированные нанофильтрационные МКМ

Основной целью этой части работы являлось исследование возможности улучшения селективных свойств нанофильтрационных МКМ методом химической модификации их поверхности. В качестве объектов исследования были выбраны мембраны с  $D_{ном.}=10$  нм и селективным слоем из оксида алюминия, а также с  $D_{ном.}=3$  нм и селективным слоем из оксида кремния.

Как показывает анализ литературных данных по модифицированию макропористых кремнеземов, особый интерес для модифицирования МКМ может представлять метод ковалентного связывания с использованием водорастворимых кремнийорганических соединений, к классу которых относится  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилан ( $\gamma$ -АПТЭС) [5]. Так, ранее была показана эффективность модифицирования кремнеземов за счет связывания молекул  $\gamma$ -АПТЭС с силанольными группами на поверхности кремнезема [5-7]. В силу схожести химии поверхности кремнеземов и МКМ с селективным слоем из оксида кремния, этот метод может быть достаточно эффективно использован для модифицирования нанофильтрационных мембран этого класса. В результате модифицирования поверхность мембран приобретает

основной характер за счет привитых к ней  $\gamma$ -аминопропильных групп.

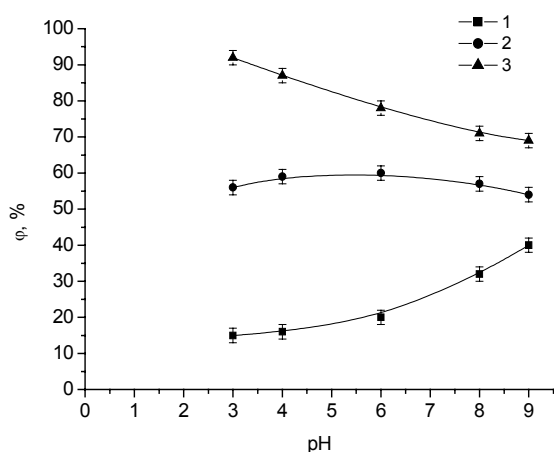
В ряде работ описано модифицирование кремнеземов парами  $\gamma$ -АПТЭС, а также его растворами в толуоле, этаноле, ацетоне и воде. Сравнение гидролитической стабильности кремнеземов, модифицированных растворами  $\gamma$ -АПТЭС в воде, толуоле и этаноле, позволяет сделать вывод о том, что наиболее стабильны образцы, модифицированные в водной среде [6]. К тому же модифицирование в водной среде более технологично и экологически безопасно; для него не нужны дорогие и огнеопасные органические растворители, оно требует меньшего времени и более простой аппаратуры.

При модифицировании  $\gamma$ -АПТЭС в присутствии воды в системе могут протекать параллельно несколько процессов: взаимодействие модификатора с функциональными группами кремнезема; взаимодействие воды с молекулами модификатора как на поверхности, так и в объеме с образованием новых реакционноспособных Si-OH-групп; взаимодействие молекул модификатора между собой с образованием агрегатов нерегулярного строения; взаимодействие образовавшихся агрегатов с поверхностью кремнезема. В результате этих процессов получаются кремнеземные сорбенты с так называемой "полимерной" структурой привитого слоя. В отсутствие же воды на поверхности кремнезема образуется монослой привитых молекул с так называемой "щеточной" структурой привитого слоя [7]. Химически модифицированные кремнеземы с "полимерным" слоем модификатора обладают большей (в 1,5-2 раза) сорбционной емкостью по сравнению со "щеточными".

С учетом вышесказанного, модификацию МКМ проводили в 1% водном растворе  $\gamma$ -АПТЭС при рН 6-7 и температуре  $t=95^\circ\text{C}$  в течение 1 часа. Необходимо также точно соблюдать условие нейтральности модифицирующего раствора, чтобы не произошло разрушения гидролитически неустойчивых селективных слоев данного типа мембран. После модификации проведен комплекс измерений селективных

свойств полученных мембран в зависимости от физико-химических параметров разделяемых растворов. В табл. 3 приведены результаты исследований селективных свойств МКМ с нанопорами до и после их однократной обработки  $\gamma$ -АПТЭС.

Из представленных данных видно, что производительность модифицированных мембран уменьшается в среднем в 2-3 раза по сравнению с исходными. Селективность мембран существенно повышается при разделении растворов электролитов валентного типа (1-1), (2-1) и (2-2). Ряд падения селективности модифицированных мембран в зависимости от валентного типа электролита имеет вид:  $\varphi_{2-1} > \varphi_{1-1} > \varphi_{2-2} > \varphi_{1-2}$ , характерный для положительно заряженных нанофильтрационных мембран. Положительный заряд обусловлен диссоциацией в водных растворах аминогрупп поверхности модифицированных МКМ. Также было установлено, что для модифицированных  $\gamma$ -АПТЭС металлокерамических мембран селективность практически не зависит от подвижности катионов в растворе:  $\varphi(\text{CsCl}) \approx \varphi(\text{KCl}) \approx \varphi(\text{NaCl}) \approx \varphi(\text{LiCl})$  и составляет около 60%. Зависимость селективных свойств модифицированных МКМ от pH разделяемого раствора представлены на рис. 3.



**Рис. 3.** Зависимость ионной селективности нанофильтрационных МКМ от pH разделяемых растворов электролитов различного валентного типа (1 -  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 2 -  $\text{KCl}$ ; 3 -  $\text{MgCl}_2$ )

Возможность получения данной зависимости для модифицированных мембран обуслов-

лена гидролитической устойчивостью их селективного слоя в отличие от немодифицированных нанофильтрационных МКМ. Селективность мембран по стандартному раствору 0,01 М  $\text{KCl}$  не менялась во времени в диапазоне температуры от 20°C до 100°C. При работе мембран в диапазоне pH от 2 до 10 также не происходило изменения ее селективных свойств при разделении стандартного раствора  $\text{KCl}$ .

Ранее было показано [3], что ионная селективность заряженных мембран пропорциональна подвижности противоиона и обратно пропорциональна подвижности коиона. В области  $\text{pH} > 7$  модифицированные  $\gamma$ -АПТЭС мембраны заряжаются отрицательно за счет диссоциации силанольных групп. В области  $\text{pH} < 7$  мембраны заражаются положительно за счет адсорбции ионов  $\text{H}^+$  с образованием групп  $\text{NH}_3^+$  на поверхности мембраны. Так как электролит  $\text{KCl}$  является симметричным, перезарядка мембраны в изоэлектрической точке ( $\text{pH} \sim 7$ ) практически не влияет на селективность для этого раствора: подвижности ионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Cl}^-$  примерно одинаковы. Селективность мембраны по электролиту  $\text{MgCl}_2$  с ростом pH падает, т.к. анион  $\text{Cl}^-$ , обладающий высокой подвижностью, начинает играть роль коиона. Обратный результат получен для раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ : ионы  $\text{Na}^+$ , обладающие достаточно высокой подвижностью в основной области, начинают играть роль противоионов, и, в соответствии с электрохимическим механизмом ионной селективности мембран, селективность мембраны по этому электролиту возрастает. Отсутствие перегибов на зависимостях селективности  $\varphi$  от pH свидетельствует о решающем вкладе в селективности мембран "структурного" механизма обратного осмоса. Была предпринята попытка повышения селективности МКМ за счет повторной их модификации  $\gamma$ -АПТЭС. Проведенные исследования показали, что заметно повысить селективность таким образом невозможно.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства промышленности, науки и технологий.*

#### 4. Заключение

1. Метод электроосаждения позволяет формировать на базе ультрафильтрационных МКМ бездефектные положительно и отрицательно заряженные в нейтральной области рН мембраны, обладающие наночистратационными свойствами.

2. Модификация наночистратационных МКМ водорастворимыми кремнеорганическими соединениями позволяет создавать положительно заряженные наночистратационные мембраны с гидролитически устойчивым селективным слоем.

#### Литература

1. *Berezkin V.V., Nechaev A.N., Mchedlishvili B.V.* The track membranes as a model porous system for the investigation of the polycomponent electrolyte solutions separation // *Radiat. Meas.* 1995. V. 25. N. 1-4, p.703.
2. *Трусов Л.И.* Новые мембраны Trumem и Rusemem, основанные на гибкой керамике // *Крит. технол. Мембраны.* 2001. № 9, с. 20–27.
3. *Духин С.С., Сидорова М.П., Ярошук А.Э.* Электрохимия и обратный осмос. Л.: "Химия", 1991.
4. *Старов В.М., Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Мартынов Г.А.* Теория разделения растворов методом обратного осмоса // *Химия и технология воды.* 1980. Т. 2. № 2, с. 99-104.
5. *Коликов В.М., Мчедлишвили Б.В.* Хроматография биополимеров на макропористых кремнеземах. – Л.: Наука, 1986. – 190 с.
6. *Ворошилова И.О., Киселев А.В., Никитин Ю.С.* Синтез и исследование кремнеземных носителей с поверхностью, модифицированной  $\gamma$ -аминопропильными группами // *Коллоид. журн.* 1980. Т. 42, с. 223-229.
7. *Кудрявцев Г.В., Маркин С.В., Лисичкин Г.В.* Оптимизация модифицирования поверхности кремнезема  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисиланом // *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия.* 1983. №5, с. 509-511.