
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ



ВСЕРОССИЙСКИЙ ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ И ТЕХНИЧЕСКОЙ
ИНФОРМАЦИИ (ВИНИТИ)

Серия. КРИТИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

МЕМБРАНЫ



информационно - аналитический журнал

№4 (32)

Москва 2006

РОССИЙСКАЯ
АКАДЕМИЯ НАУК

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ВСЕРОССИЙСКИЙ ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ И ТЕХНИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ
(ВИНИТИ)

Серия. Критические технологии

МЕМБРАНЫ

информационно-аналитический журнал

Издается с 1998 г.

№ 4 (32)

Выходит 4 раза в год



Москва, 2006

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Главный редактор Г.Ф. Терещенко
Научный консультант Н.А. Платэ
Главный редактор информационных изданий ВИНТИ Ю.М. Арский
Зам. главного редактора Ю.П. Ямпольский
Ответственный секретарь Л.А. Паренаго

ЧЛЕНЫ РЕДКОЛЛЕГИИ

А.Б. Базили, И.Б. Бесфамильный, О.В. Бобре-
шова, В.В. Волков, С.И. Гдалин, В.П. Дубяга,
В.М. Зацепин, Г.Г. Каграманов, Л.М. Королева,
Н.Н. Кочанова (выпускающий редактор),
А.Е. Кравчик, Б.В. Мчедlishvili,
А.М. Олферьев, А.Г. Первов,
А.В. Путилов, В.В. Тепляков

Программно-технологическое обеспечение

В.А. Иванченко, Е.В. Колтунова,
А.К. Мартиросов, Р.В. Остапчук

Справочные данные:

125190, Москва, ул. Усиевича, 20, ВИНТИ,
ОНИ по проблемам химии и наук о материалах
Тел.: (495) 155-42-42, 152-57-01
Факс: (495) 943-00-60
E-mail: ioshi@viniti.ru, market@viniti.ru

Межотраслевой информационно-аналитический журнал предоставляет новейшую информацию по основным направлениям современного состояния и развития отечественных и зарубежных мембранных технологий.

Содержание журнала: статьи, рефераты публикаций ведущих российских и зарубежных периодических изданий, обзоры, патенты, аннотации на книги.

Издание снабжено предметным, авторским указателями, указателем источников. Серия рекомендуется для специалистов, занимающихся проблемой высоких технологий, руководителей министерств и ведомств, научных работников.

Журнал предоставляется в полиграфической и электронной формах.

Периодичность – 4 номера в год.

The interbranch information and analytical journal represents the newest information on the main directions of the current state and development of home and foreign membrane technologies.

Contents of the journal: articles, abstracts of the leading Russian and foreign periodical publications, reviews, patents, book annotations.

The publication is supplied with author, subject and formula indexes.

The publication is recommended for specialists in the field of high technologies, heads of departments and offices, scientists.

The journal is given in printed and electronic forms.

Periodicity is 4 numbers a year.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПРОЦЕССОВ МЕМБРАННОГО ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ ПРИРОДНОГО И ПОПУТНОГО ГАЗОВ (ЧАСТЬ 2)

С.А. Соловьев¹, А.М. Поляков²

¹ ООО «Экодар Л», г. Москва

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

В обзоре представлен критический анализ современного состояния и перспектив развития газо- и нефтеперерабатывающих отраслей промышленности с позиций увеличивающейся роли природного и попутного газов в качестве энергоресурсов и сырья.

Представлены физико-химические основы мембранных процессов газоразделения, а также элементы мембранного материаловедения, позволяющие квалифицированно использовать мембранные системы для переработки природного и попутных газов.

Приведены некоторые примеры эффективного применения процессов мембранного газоразделения, а также намечены основные пути и схемы их перспективной индустриализации.

Ключевые слова: мембраны, мембранное газоразделение, газо- и нефтепереработка, природный и попутный газ.

Review presents critical analyses of current state and future prospects of gas- and oil processing industries in the view of growing role of natural and associated gases as energy supply and raw material.

Physical-chemical basics of membrane processes and membrane material science described that might be useful for efficient application of membrane systems in natural and associated gases' treatment.

Some examples of effective applications of membrane gas separation processes and basic ways and schemes of their prospective industrialization are shown.

Key words: membrane, gas separation, gas- and oil processing, natural and associated gases.

3. Элементы мембранного материаловедения.

Вопросам влияния химической структуры полимеров на их мембранные, газоразделительные свойства посвящено множество исследований (см. например [1]). Известно, что решающее влияние на уровень проницаемости различных газов оказывает физическое состояние полимера: полимеры, находящиеся в высокоэластическом состоянии, как правило, имеют более высокие коэффициенты проницаемости, чем стеклообразные полимеры [2,3]. Все же между

значениями коэффициентов проницаемости и температурой стеклования полимера выполняется лишь очень приближенная корреляция, и имеется много отклонений от закономерности: низкие температуры стеклования - высокие проницаемости. Так, например, ряд стеклообразных полимеров (например, полифениленоксид, поливинилтриметилсилан) имеют при комнатной температуре коэффициенты проницаемости выше, чем у некоторых каучуков (полиизобутилена, метилкаучука).

При разделении постоянных газов высокая

проницаемость может быть достигнута за счет высоких коэффициентов диффузии. Структурные изменения полимеров, вызывающие увеличение свободного объема, приводят к желаемому увеличению коэффициентов диффузии. Высокая селективность полимера может быть достигнута за счет изменения локальной сегментальной подвижности основной полимерной цепи, вызывающий увеличение разницы в коэффициентах диффузии пары пенетрантов. Так, снижение вращательной подвижности вокруг основной полимерной цепи или снижение концентрации «наиболее» подвижных ее участков, не приводящие к изменению свободного объема, приводит к увеличению селективности диффузии [4].

Основным правилом при поиске, выборе и моделировании полимеров для выделения углеводородов или паров легколетучих органических компонентов является получение селективности диффузии как можно более близкой к единице.. При рассмотрении каучукоподобных полимеров это может быть достигнуто увеличением числа подвижных звеньев в основной цепи и увеличение свободного объема. Для стеклообразных полимеров основным принципом при моделировании полимеров является увеличение свободного объема за счет изменения боковых цепей, которые будут препятствовать образованию

плотной структуры или уменьшать плотность энергии когезии. Другим способом контроля свободного объема может быть управление надмолекулярной структурой, например для замещенных полиэтиленов это может быть отношение цис-транс конформеров [5].

Проницаемость зависит от таких особенностей полимеров, как природа мономерного звена (его разветвленность, наличие в нем кратных связей, функциональных групп); строения макроцепи (ее стереорегулярность, карбо- или гетероцепность, наличие и концентрация сшивок); характер и интенсивность межцепных взаимодействий; физическое и фазовое состояние полимера, наличие в нем кристаллических областей, наполнителей и других специальных добавок. Так, регулируя плотность упаковки полимерных цепей и локальную сегментальную подвижность, можно изменять коэффициенты диффузии пенетрантов в полимере [2,6,7].

Влияния гетероцепности на свойства полимеров можно рассмотреть на примере ПДМС и других кремнийорганических полимеров, содержащих кремний как в основной цепи, так и в боковых заместителях. В таблице 1 сопоставлены коэффициенты проницаемости газов в трех полимерах, являющихся структурными аналогами. Переход от полисилоксана к полисилметиле-

Табл.1. Коэффициенты проницаемости полимеров, содержащих кремний в основной цепи

Полимер	Мономерное звено	T _c , °C	P, Ba		
			He	CH ₄	CO ₂
Полидиметилсилоксан [8]	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---Si---O---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	-123	560	1 350	4 500
Полисилметилен[8]	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---Si---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	-88	98	130	550
Полиизобутилен [9]	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---C---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	-74	8,4	–	65

ну сопровождается повышением температуры стеклования и также значительным (на порядок) уменьшением коэффициентов проницаемости. Здесь проявляется большая гибкость силоксановой цепи и легкость вращения вокруг связи Si-O (по сравнению со связью Si-C). Замена кремния на углерод, т. е. переход к полиизобутилену приводит к дальнейшему повышению температуры стеклования и более резкому понижению коэффициентов проницаемости.

Гибкость цепей и отражающую ее температуру стеклования силоксановых полимеров, имеющих общую структурную формулу (-Si[R₁R₂]-O-), можно изменять, варьируя размер боковых групп R₁ и R₂. Что было сделано в работах [8,10] на примере силоксанов, где в качестве R₁ и R₂ выступали радикалы CH₃, C₂H₅, C₃H₇, CH₂CH₂CF₃, C₈H₁₇, C₆H₅. Хотя прием варьирования дизайна в силоксанах здесь иной – качественно те же изменения температуры стеклования и газопроницаемости наблюдается при увеличении размера заместителя (таблица 2). Исключением является переход от ПДМС к полиметилэтилсилоксану, когда температура стеклования понижается, а проницаемость падает с появлением этильной группы.

Табл.2. Температуры стеклования и коэффициенты проницаемости, P, силоксанов с различными боковыми группами [8].

Полимер		T _{ст} , °C	P, Баррер		
R ₁	R ₂		He	O ₂	CO ₂
CH ₃	CH ₃	-123	560	930	4550
CH ₃	C ₂ H ₅	-135	230	310	1510
CH ₃	C ₃ H ₇	-120	250	380	2300
CH ₃	C ₈ H ₁₇	-92	130	190	930
CH ₃	C ₂ H ₄ CF ₃	-70	250	220	1390
CH ₃	C ₆ H ₅	-28	34	32	550

Таким образом, введение объемистых заместителей в основную или боковую цепь кремнийсодержащих каучуков приводит к существенному снижению проницаемости за счет снижения коэффициентов диффузии. При этом селективность, как правило, увеличивается за счет менее резкого снижения коэффициентов

диффузии для молекул маленького размера по сравнению с изменениями коэффициентов диффузии «больших» молекул. Однако подобное изменение структуры полимера будет заметно лишь для смесей пенетрантов со значительной разницей в размере их молекул.

Кремнийорганические полимеры с кремнием в боковой цепи характеризуются высокими параметрами проницаемости. Наиболее резко этот эффект проявляется в полиацетиленях с кремнийсодержащими заместителями [11]. Так, замена третбутильной группы на кремнийорганический аналог способствует возрастанию коэффициента проницаемости на порядок. Введение более объемистых кремнийсодержащих заместителей приводит к снижению проницаемости полимеров.

Крайне интересно, что введение Si(CH₃)₃ в качестве заместителя в другие макроцепи также приводит к повышенным коэффициентам проницаемости и диффузии газов в полимерах. Пример этого - замещенные полиноборнены, описанные японскими авторами [12].

Однако первым полимером, на котором этот эффект был обнаружен и досконально исследован, является полимер винилового ряда, замещенный полиолефин - поливинилтриметилсилан (ПВТМС) [13,14]. Он также обладает очень высокими значениями коэффициентов проницаемости, диффузии и растворимости, особенно если сравнивать его с другими стеклообразными полимерами [15,16].

Для сравнения в таблице 3 представлены коэффициенты проницаемости по отношению к

Табл.3. Коэффициенты проницаемости виниловых [-CH(R)-CH₂-]_n и некоторых других полимеров [15-17].

Полимер	P, Ва			
	H ₂	N ₂	O ₂	CO ₂
R-H(ПЭ)	1,7	0,17	0,4	3,7
R-CH ₃ (ПП)	5,5	0,3	1,0	4,0
R-Si(CH ₃) ₃ (ПВТМС)	200	1,1	4,4	200
ПДМС	650	280	600	3 250
НК	4,5	7,8	21	130
ПВХ	1,7	0,012	0,045	0,16
ПС	9,1	0,4	1,7	0,8

различным газам сопоставлены для ПВТМС и других полимеров: каучуков (ПДМС, НК) и стеклообразных полимеров (поливинилхлорида и полистирола). Видно, что значения коэффициентов проницаемости газов для ПВТМС - на уровне наиболее проницаемых каучуков, во всяком случае выше, чем у натурального каучука, и существенно выше значений, характерных для «типичных» стеклообразных полимеров. Аналогичное сопоставление по коэффициентам диффузии позволяет сделать тот же вывод, особенно если сравнивать со стеклообразными полимерами (различия D в несколько порядков). Коэффициенты растворимости газов в ПВТМС, как правило, выше, чем для других полимеров.

Для частично кристаллических полимеров (полиэтилена, полипропилена и др.) проницаемость пропорциональна содержанию аморфной фазы [18]. Обусловлено это тем, что кристаллическая фаза имеет значения коэффициентов диффузии и растворимости на несколько порядков ниже, чем аморфная, поэтому кристаллиты ведут себя по отношению к диффундирующей молекуле как непроницаемые включения, чем объясняется сходство закономерностей диффузии в наполненных и кристаллических полимерах. Структура аморфных межкристаллитных областей, по которым протекает диффузия, зависит от термической и механической обработки полимера, а также условий изготовления мембран. Так, проницаемость бензола через поли- γ -бензилглутамат возрастает более чем в 6 раз, если мембрана приготовлена из раствора в бензоле, а не в дихлорметиле [19]. Молекулярная ориентация, возникающая при растяжении и деформации полимера, может сопровождаться кристаллизацией и в этом случае заметно влиять на коэффициенты проницаемости, диффузии и растворимости. Так, было показано, что растворимость и проницаемость n - и изобутана снижается при значительном растяжении каучука [20].

Анализ многочисленных данных [21-23] показывает, что коэффициенты проницаемости через полимеры различных неорганических и органических веществ не являются однозначной функцией какого-либо одного параметра молекулы пенетранта или его физического свойства (молекулярной массы, размера молекулы, критических параметров и т.д.). Более отчетливую связь между значениями коэффициента проница-

емости и свойствами молекул пенетрантов можно проследить, если анализировать отдельно их влияние на коэффициенты растворимости и диффузии. Как правило, зависимость коэффициентов проницаемости от некоторого свойства пенетранта менее резкая, чем соответствующие зависимости коэффициентов диффузии и растворимости, так как последние противоположны по характеру и взаимно компенсируются. Так, коэффициент растворимости экспоненциально возрастает с увеличением мольного объема пенетранта, а коэффициенты диффузии - снижаются [24,25].

Более четкое представление о влиянии молекулярной массы пенетранта на проницаемость можно получить, если рассмотреть, как изменяются коэффициенты растворимости и диффузии при увеличении молекулярной массы. Полимеры в высокоэластическом состоянии, как правило, характеризуются экстремальной зависимостью коэффициентов проницаемости газов и паров от молекулярной массы. Так, для пенетрантов с молекулярной массой до 100 проницаемость увеличивается с ростом молекулярной массы, потому что в данном случае преобладающим фактором является давление насыщенного пара, а, следовательно, и растворимость. Для веществ с молекулярной массой больше 100 преобладающим фактором становится молекулярная масса, а, следовательно, и размер молекулы, и коэффициент проницаемости снижается с ростом молекулярной массы пенетранта. В качестве примера можно привести данные о проницаемости n -алканов через ПДМС, согласно которым с увеличением молекулярной массы от метана к бутану эффект снижения давления насыщенного пара превалирует над увеличением размера или коэффициента диффузии. Начиная с пентана, эта тенденция изменяется [26,27]. Таким образом, возрастание коэффициентов проницаемости через каучуки для начальных членов гомологического ряда связано с более сильным влиянием коэффициентов растворимости, а их снижение после прохождения максимума - с большим влиянием коэффициентов диффузии.

Сопоставление данных о проницаемости постоянных газов и n -алканов также свидетельствует о том, что значения коэффициентов диффузии и проницаемости для различных полимеров варьируются примерно одинаково и в

диапазоне нескольких порядков, тогда как значения коэффициентов растворимости для разных полимеров - величины одного порядка [26,28]. Коэффициенты диффузии в каучукоподобных полимерах, как правило, выше, чем в стеклообразных полимерах, однако их значения изменяются на один-два порядка с увеличением молекулярной массы пенетранта. Для стеклообразных полимеров, напротив, наблюдается более крутая зависимость коэффициентов диффузии от размера пенетранта, что позволяет получить более высокое значение селективности диффузии. Также можно отметить, что для многих стеклообразных полимеров характерны более высокие значения коэффициентов растворимости, чем для полимеров в высокоэластическом состоянии.

Полимерные мембраны, обладающие высокими коэффициентами диффузии, не подходят для разделения больших, конденсируемых газов или паров органических веществ от постоянных газов, например, при удалении легколетучих органических компонентов из воздуха или выделении высших углеводородов из природного газа [29]. При решении подобных задач в большинстве случаев требуется удалить небольшое количество больших органических пенетрантов (легколетучих органических компонентов или высших углеводородов - C_{3+}) из смеси с постоянными газами (воздухом или метаном). Для снижения необходимой площади мембран (т.е. капитальных затрат) и затрат на компримирование (т.е. эксплуатационные затраты) требуются мембраны, которые были бы преимущественно проницаемы для больших молекул органических паров и практически непроницаемы для молекул постоянных газов. Мембраны, изготовленные из стеклообразных полимеров, более проницаемы для «маленьких» молекул постоянных газов и менее проницаемы для «больших» молекул органических паров, что делает их непригодными для решения данных задач. И наоборот, проницаемость высших углеводородов (пропана, н-бутана) через каучукоподобные полимеры выше, чем для постоянных газов (кислорода, азота). Таким образом, для решения подобных задач в качестве материала для мембран следует использовать каучукоподобные полимерные материалы, такие как, например, цис-полиизопрен или ПДМС.

Полимеры более проницаемые для больших молекул должны обладать высокой селективнос-

тью «органические пары - постоянные газы» за счет высокой селективности сорбции, поскольку как было сказано выше, коэффициенты диффузии уменьшаются с увеличением размера пенетранта как для стеклообразных, так и для каучукоподобных полимеров. Следовательно, при разделении паров и постоянных газов значение селективности диффузии меньше единицы. Таким образом, для того, чтобы селективность разделения смеси паров и постоянных газов была больше единицы, селективность сорбции должна быть много больше единицы, тем самым, компенсируя отрицательный вклад селективности диффузии. Следовательно, полимеры, обладающие повышенными значениями коэффициентов растворимости, представляют интерес в качестве материала для селективно-проницаемых мембран, так как для них должны быть характерны более высокие значения коэффициентов проницаемости.

Как правило, основным состоянием для больших молекул пенетрантов является жидкое, т.к. они имеют высокие критические температуры и низкое давление насыщенных паров при температуре окружающей среды. Это делает их более конденсируемыми и растворимыми в полимерах по сравнению с постоянными газами. Следовательно, в данном случае растворимость органических паров выше растворимости постоянных газов.

Как правило, проницаемость полимеров зависит от рабочих условий, например, давления, температуры или состава разделяемой смеси. Ниже рассмотрено влияние этих факторов на коэффициенты проницаемости, а также коэффициенты диффузии и растворимости.

Если коэффициент диффузии не зависит от концентрации, а для растворимости выполняется закон Генри, то в соответствии с формулой (6) проницаемость не зависит от давления, т.е. поток через мембрану прямо пропорционален общему перепаду давлений вне зависимости от значений давлений исходной смеси и пермеата. Такого рода закономерности характерны для паров с низкой активностью ($p/p_s \ll 1$) и постоянных газов, но начиная с давлений в несколько десятков атмосфер отклонения от закона Генри и концентрационная зависимость коэффициентов диффузии и проницаемости возможны и для постоянных газов [30].

При достаточно низких давлениях влияние

пенетрантов на коэффициент проницаемости определяется зависимостью от свойств пенетранта коэффициентов диффузии и растворимости. С ростом давления необходимо учитывать вид изотерм сорбции, концентрационную зависимость коэффициентов диффузии, и в ряде случаев характер взаимодействия компонентов разделяемых смесей. Обычно это связывают с пластификацией или другими эффектами, вызванными воздействием пенетранта, которые приводят к изменению в коэффициентах диффузии и активности.

Исследованию сорбции газов и паров в полимерах посвящено большое число работ. Для полимеров при температурах выше их температур стеклования характерен экспоненциальный вид изотерм сорбции [31]. Сорбция в стеклообразных полимерах обычно описывается моделью двойной сорбции, согласно которой сорбция в стеклообразном полимере включает растворение по закону Генри и лэнгмюровскую адсорбцию в микропустотах или «дефектах».

Однако в большинстве случаев причиной изменения проницаемости с давлением является концентрационная зависимость коэффициентов диффузии, а не нелинейность изотерм сорбции [24, 32]. Так, растворимость метана и этилена в ПЭ подчиняется закону Генри вплоть до критических давлений, тогда как значения коэффициентов диффузии и проницаемости для этих газов становятся непостоянными при существенно более низких давлениях [30].

Если предположить, что уравнение диффузии в стеклообразных полимерах включает два коэффициента диффузии, характеризующие перенос растворенного и адсорбированного пенетранта, причем они не зависят от концентрации, то коэффициент проницаемости должен монотонно убывать с давлением, что подтверждается экспериментально [33]. Однако если коэффициент диффузии меняется с давлением или концентрацией сорбата, зависимость коэффициента проницаемости от давления должна иметь более сложный вид и может проходить через минимум [34].

При высоких давлениях характер зависимости коэффициентов проницаемости от перепада давлений определяется не только нелинейностью зависимостей коэффициентов диффузии и растворимости, но и значениями абсолютных

давлений до и после мембраны [35].

Так как давление по-разному влияет на проницаемость компонентов разделяемых смесей, то при изменении перепада давления и абсолютных значений давлений до и после мембраны может изменяться и селективность. Если селективность в большей степени определяется селективностью диффузии, т. е. разделение осуществляется за счет кинетических, а не термодинамических факторов, то увеличение давления приводит к снижению селективности. Это связано с тем, что компонент, имеющий меньшие коэффициенты диффузии, как правило, характеризуется более резкой и возрастающей зависимостью от давления. Так, например, отношение коэффициентов проницаемости через асимметричные мембраны ПВТМС для метана и н-бутана снижается от 4 до 1,6 при возрастании давления от 6,5 до 65 кПа [36].

При разделении смесей, для которых селективность проницаемости определяется селективностью сорбции, с ростом давления селективность должна возрастать. Часто один из компонентов разделяемой смеси оказывает сильное пластифицирующее действие на полимер, и в таком случае увеличение его парциального давления будет сказываться на скорости проникновения других компонентов разделяемой смеси [35,37].

Таким образом, можно отметить, что давление разделяемой смеси является одним из важных факторов, определяющих производительность мембран и селективность разделения. Поскольку для постоянных газов коэффициент проницаемости слабо зависит от давления вплоть до нескольких МПа, то в первом приближении можно считать, что производительность мембран пропорциональна перепаду парциального давления. Для паров органических соединений (в частности, углеводородов $C_3 - C_6$) диапазон парциальных давлений, под действием которых осуществляется процесс разделения, существенно уже и ограничен давлением насыщенных паров пенетранта.

Влияние состава разделяемой смеси на скорость переноса через мембрану отдельных компонентов наименее существенно для постоянных газов, а также паров при низких активностях ($p/p_s < 1,0$). Однако примеры отчетливого взаимного влияния имеются даже для таких слабо взаимо-

действующих с полимером газов, как H_2 и CO : для скорости их переноса через полиимидные мембраны уже при давлениях 0,3 МПа наблюдаются отклонения от аддитивности по сравнению со скоростью переноса индивидуальных компонентов [38]. При проницаемости паров углеводородов через полимерные мембраны взаимное влияние компонентов смеси на скорость переноса - обычное явление. При этом возможно как увеличение проницаемости компонентов, так и снижение относительно проницаемости индивидуальных компонентов [5,39]. Однако следует отметить, что строение разделяемых углеводородов еще не определяет их поведения в смеси.

Обычно с увеличением парциального давления паров, вызывающих набухаемость полимера, наблюдается увеличение проницаемости, что может быть вызвано высокой сорбцией и как следствие снижение сопротивления полимера к переносу различных компонентов газовой смеси. Однако для ПОМС было обнаружено снижение проницаемости при увеличении давления газовой смеси и, следовательно, парциального давления бутана [40]. Этот факт можно объяснить двумя перекрывающимися эффектами, вызванными набухаемостью. ПОМС - очень мягкий материал и из него, к примеру, невозможно получить плотную толстую пленку. Для полимеров подобного типа увеличение парциального давления бутана понижает сопротивление данного полимера к переносу газов и паров. В тоже время, за счет сорбции паров слой ПОМС размягчается и уплотняется при увеличении давления. В итоге сжимаемость слоя ПОМС превалирует над другим эффектом набухаемости и для этого полимера с ростом давления наблюдается снижение его проницаемости.

Как правило, для стеклообразных полимеров наблюдается снижение не только селективности, но и производительности в присутствии следов конденсируемых углеводородов или углекислого газа, а также пластификация селективного слоя при их высоких парциальных давлениях [41]. Тем не менее, сильное взаимное влияние компонентов при разделении паров может использоваться для повышения селективности и производительности мембран путем введения в разделяемую смесь добавок, оказывающих влияние на скорость переноса других компонентов разделяемой смеси путем пластифицирования

материала мембраны или по другому механизму.

Коэффициенты растворимости разных пенетрантов для некоторого полимера варьируются в существенно меньших пределах, чем коэффициенты диффузии. Как следует из формулы (11), растворимость тем выше, чем больше по абсолютной величине теплота сорбции. Значения теплоты сорбции для углеводородов изменяются в узком диапазоне (например, от -25 до -12,5 кДж/моль для углеводородов C_4 - C_8 в ПВТМС [42]), причем основной вклад в ее значении приходится на теплоту конденсации, т. е. на член, не зависящий от взаимодействия «углеводород - полимер».

Соотношения (9)-(11) обычно выполняются лишь в узких температурных пределах, поскольку с температурой могут меняться их параметры. Температурные зависимости коэффициентов проницаемости, диффузии и селективности претерпевают изломы в области фазовых переходов в полимере [43], в частности в области стеклования [44]. Характер температурных зависимостей также меняется при увеличении активности диффундирующих паров. При достаточно высоких активностях на температурных зависимостях наблюдаются экстремумы, связанные с тем, что теплота сорбции характеризуется более сильными температурными коэффициентами, чем энергии активации проницаемости и диффузии, и потому определяет вид зависимости коэффициентов проницаемости от температуры. Например, такого рода закономерности наблюдались для проницаемости углеводородов C_2 - C_4 в полиэтилене [45-47], нитрильном каучуке [48] и других полимерах.

Сравнение энергий активации диффузии для молекул различных размеров показало, что с увеличением температуры наблюдается более резкое снижение селективности проницаемости по сравнению со снижением селективности диффузии [49]. Это объясняется тем, что селективность сорбции возрастает с ростом молекулярной массы и размера молекулы пенетранта и всегда снижается с увеличением температуры.

Хотя скорость переноса через полимерные мембраны, значения коэффициентов проницаемости, диффузии и растворимости являются функциями температуры, давления и состава разделяемой смеси, эти параметры несравненно более сильно зависят от природы полимера, типа

и свойств полимерной мембраны. Особенностью полимеров как материала для селективно-проницаемых мембран является очень большое разнообразие их структурных и динамических свойств, приводящее к широкому диапазону коэффициентов проницаемости, лежащих в пределах 10^{-17} - 10^{-11} см³·см/см²·с·Па, тогда как, например, для жидкостей или неорганических материалов диапазон изменения проницаемости существенно меньше [2].

Дальнейшее успешное внедрение мембранной технологии в нефтехимической промышленности зависит от устранения нескольких ключевых недостатков, которые присущи этим процессам на настоящем этапе развития. Усовершенствование существующих мембранных процессов в первую очередь заключается в уве-

тельности, а также не потребует существенных изменений в технологической схеме производства мембран.

Сшивка позволит устранить основной недостаток, свойственный полимерным мембранам - сохранить свойства мембран при разделении агрессивных сред, поскольку сшивка будет препятствовать набухаемости полимера в присутствии пластифицирующих компонентов, а также увеличит их термическую и химическую стабильность [50, 51]. В большинстве случаев для проведения сшивки потребуется введение сшивающих групп в основную цепь полимера и последующая его обработка перед заключительной стадией производства мембран.

Изучение свойств блок-сополимеров высокопроницаемых каучуков и высокоселектив-

Табл.4. Влияние состава силан-силоксановых блок-сополимеров на проницаемость n-алканов и фактор их разделения [52].

Содержание ПДМС, %	Проницаемость, Баррер				$\alpha^{ид}$		
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	n-C ₄ H ₁₀	(C ₂ /C ₁)	(C ₃ /C ₁)	(C ₄ /C ₁)
0 (ПВТМС)	13	7,5	3,6	2,1	0,57	0,27	0,16
10	22	10	6,0	-	0,46	0,27	-
25	32	23	9,6	-	0,71	0,30	-
55	110	272	732	1404	2,46	6,62	12,70
100 (ПДМС)	896	2 449	4 181	11 050	2,73	4,67	12,33

личении селективности разделения, по крайней мере, при сохранении производительности, а во вторую - сохранении этих свойства при разделении смесей в присутствии сильно сорбирующихся и агрессивных компонентов.

Анализ литературы показывает, что сегодня существует ряд материалов, использование которых позволило бы устранить указанные выше недостатки, однако отсутствие большой экспериментальной базы, готовых технических решений и необходимость конкурировать с традиционными процессами сдерживает их крупномасштабное внедрение.

Для применения полимерных материалов в нефтехимической промышленности и устранения указанных выше недостатков требуется либо их сшивка, либо использование наполненных мембран, у которых в качестве наполнителя используются цеолиты. Данное решение позволит получить высокие селективности и производи-

ных стеклообразных полимеров показало, что возможно получение материала, обладающего преимуществами перед гомополимерам. При создании таких материалов обычно надеются не только на благоприятное сочетание проницаемости и селективности разделения смесей, свойственных гомополимерам, но и на улучшение механических и пленкообразующих свойств мембраны [52]. В качестве примера таких материалов можно привести: силар (арилат-силоксановые блок-сополимеры) [53], карбосил (карбонат-силоксановые блок-сополимеры) [54], а также силан-силоксановые блок-сополимеры [52], проницаемости и идеальные селективности разделения которых для ряда n-алканов приведены в таблице 4. Видно, что введение небольших количеств силоксанового блока сопровождается заметным повышением проницаемости без потерь (или даже с некоторым возрастанием) селективности. Для блок-сополимеров с большим

содержанием силоксана проницаемость резко возрастает, однако одновременно снижается селективность

Фритш, Пейнеман и Бехлинг в своей работе изучали свойства силоксансодержащих привитых мембран для разделения паро-воздушных смесей [55]. Объектами исследования были полимеры на основе сополимера (ПДМС и ПМОС) и полиоктана (Vestenamer® 6213, Hüls) или двух сополимеров малеинимида и винилового эфира. Для сравнения использовались стандартная ПДМС мембрана (GKSS, 1 мкм) и композитные мембраны на основе сополимеров ПДМС и ПОМС, сополимеров малеинимида и винилового эфира. Исходный сополимер ПДМС и ПОМС обладает более низкими проницаемостями по сравнению с ПДМС, а его дальнейшая модификация приводит к еще более низким значениям проницаемости. Это можно объяснить изменением плотности упаковки полимерных цепей в следующем ряду: $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O-} < -\text{CH}_2- < -\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{-O-}$. В тоже время селективности для пар O_2/N_2 (2.2-2.4) и CH_4/N_2 (3.0-3.5) существенно не изменяются.

Для адекватного определения свойств полимерных материалов следует проводить эксперименты на газовых смесях, для разделения которых их планируется использовать. Так, при разделении смеси бутан-метан селективность $\alpha_{\text{Б/М}}$ для полигексадецисилометилсилоксана (ПГДМС) составляет всего 2, в то время как значение идеальной селективности для данной пары газов составляет около 210. Аналогичные исследования сополимера перфтордиметилдиоксида и терафторэтилена показало, что селективность $\alpha_{\text{Б/М}}$ при разделении смеси меньше единицы, т.е. более проницаемым компонентом становится метан. Такое снижение селективности можно объяснить набухаемостью полимера за счет сорбции паров бутана. Это вызывает снижение межцепного взаимодействия и тем самым ведет к увеличению свободного объема. Как следствие, наблюдается снижение сопротивления полимерного материала к переносу любых диффундирующих молекул через набухший полимер. Следовательно, сорбция бутана полимерами облегчает транспорт метана и поэтому селективность $\alpha_{\text{Б/М}}$ при разделении смесей газов меньше идеальной селективности. Таким образом, определяющим фактором, отвечающим за разделительные

свойства каучукоподобных и большинства стеклообразных полимеров при разделении смесей, является коэффициент растворимости.

4. Некоторые примеры применения процессов мембранного газоразделения.

Химическая переработка природных и нефтяных газов сейчас представлена промышленностью нефтехимического синтеза, которая выпускает большой ассортимент химических продуктов - этиловый спирт, аммиак, метиловый спирт, формальдегид, дивинил, уксусную кислоту, малеиновый ангидрид, различные хлоропроизводные, перерабатываемые на полимерные материалы, удобрения и т. д. При этом, стоимость продуктов, получаемых из углеводородных газов, значительно ниже, чем полученных из других видов сырья.

Углеводородные газы представляют собою весьма сложные смеси, а для производства химических продуктов в большинстве случаев требуется сырье, включающее узкие фракции или индивидуальные углеводороды. В связи с этим, химической переработке предшествует подготовка сырья, важнейшим процессом которой является разделение газов с получением фракций или индивидуальных углеводородов.

Успешное испытание и внедрение мембранных установок для разделения различных газовых смесей показало высокую эффективность и экономичность мембранных методов по сравнению с такими процессами как криогенная дистилляция и абсорбция [56,57]. Мембранные процессы могут использоваться на различных этапах подготовки природного газа. В *таблице 5* приведены ведущие поставщики соответствующих мембранных газоразделительных систем и основные сферы их деятельности.

Производство кислорода и азота занимают третье и четвертое место, соответственно, на мировом рынке химических соединений [59]. На сегодняшний день доминирующую роль при производстве кислорода играют дистилляция (чистота продукта – 99.999%) и вакуумная абсорбция (чистота продукта – 95%). Существующие полимерные мембраны позволяют получать продукт с более низким содержанием кислорода (25–50%).

В отличие от кислорода в большинстве промышленных и коммерческих применений не тре-

Табл.5. Области применения мембранного газоразделения [58]

Компания	CO ₂	CH ₄	O ₂ /N ₂		Прочее
	H ₂ S/CH ₄ H ₂ O	H ₂ /CO N ₂	O ₂	N ₂	
A/G Technology (AVIR)	+		+	+	
Air Products (SEPARE+)	+	+			+
Asahi Glass (HISEP)			+	+	
Cynara (DOW)	+				
DOW (Generon)			+	+	
Du Pont/Air Liquide (MEDAL)		+			
Grace Membrane System	+	+			+
International Permeation	+				+
Membrane Technology and Research					+
Monsanto (PRISM)	+	+	+	+	+
Nippon Kokan KK					+
Osaka Gas			+		
Oxygen Enrichment Co			+		
Permea Pure					+
Techmashexport			+		
Teijn Ltd.			+		
Toyobo			+		
Ube Industries		+			+
Union Carbide (Linde)		+	+	+	
UOP /Union Carbide		+			

буется особо чистый азот, и мембраны идеально подходят для решения большинства данных задач. Так, с помощью мембран можно получить азот с чистотой 99.5% [60] и по оценкам специалистов около 30% всего производимого азота получают с помощью полимерных мембран.

Выделение водорода также относится к одним из основных промышленных применений мембранной технологии [61], которая успешно конкурирует с традиционными криогенными, каталитическим и абсорбционными процессами. Выделение водорода необходимо при регулировании соотношения H₂/CO в синтез газе, а также при разделении углеводородных смесей и технологических газов в некоторых химических производствах, например, при производстве аммиака и переработке нефти и попутных газов [62]. Как и при получении кислорода и азота, для выделения

водорода главным образом используются полимерные мембраны [62] за редким исключением, к которому можно отнести специфические применения (например, палладиевые мембраны используются для высокоселективного выделения водорода). Хотя полимерные мембраны успешно используются для выделения водорода, следует отметить, что в ряде случаев необходимы новые мембраны, которые были бы более устойчивы в среде углеводородов, сохраняя свою селективность и производительность [62]. К недостаткам традиционных мембран можно также отнести тот факт, что водород, как самый маленький и более проницаемый компонент разделяемых смесей, выходит из мембранного модуля со стороны пермеата и, следовательно, перед его использованием требуются дополнительные затраты на компримирование.

Для разделения компонентов различных природных и ряда технологических газов, которые при температуре окружающей среды находятся в газообразном состоянии [63], в газовой, химической и нефтехимической промышленности сегодня в основном используются криогенные процессы. Данные процессы позволяют проводить фракционирование конденсацией, дистилляцией или ректификацией воздуха, природного и других углеводородных газов. Криогенные процессы позволяют удалять углекислый газ, пары воды и серосодержащие компоненты (COS , CS_2 , H_2S) и получать азот, аргон, гелий, кислород, синтез газ и различные углеводороды (CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8). Кроме того, они также используются для хранения и транспортировки сжиженных газов (жидкий кислород, азот и водород, сжиженный нефтяной и природный газы). Так, более 3% природного газа, производимого в мире, очищаются, сжижаются и транспортируются при помощи криогенных процессов.

Высокая энерго- и металлоемкость процессов криогенного разделения, играющих ключевую роль в нефтехимии, является причиной того, что стоимость сооружения и эксплуатации установок газоразделения составляет часто значительную часть общей стоимости соответствующих процессов. Успешное испытание и внедрение мембранных установок для разделения различных газовых смесей показало высокую эффективность и экономичность мембранных методов по сравнению с такими процессами как криогенная дистилляция и абсорбция [62,64]. Ниже приведены примеры использования мембранных методов на различных этапах очистки природного и попутного газов.

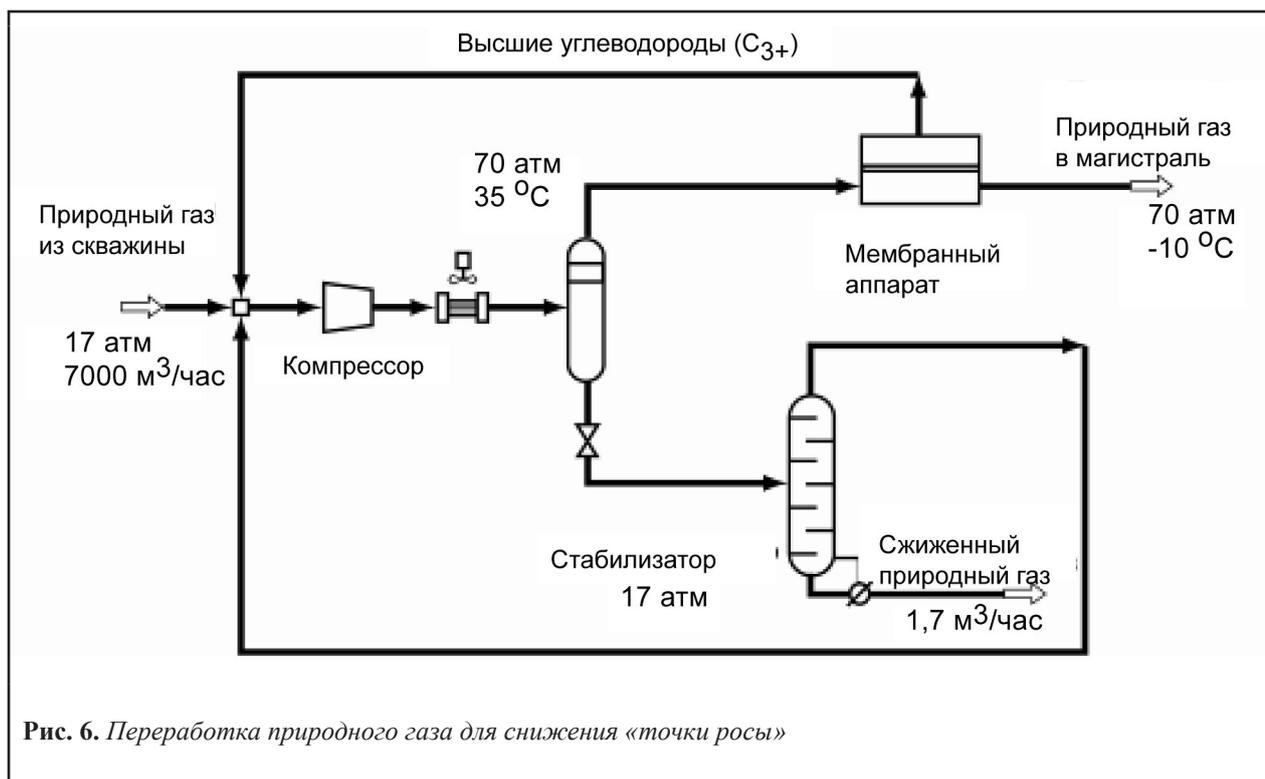
Традиционно для удаления из природного газа углекислого газа и сероводорода используют абсорбционные методы, благодаря которым происходит физическое или химическое связывание этих компонентов (аминами или гликолем) [65]. Эффективное выделение из природного газа CO_2 и H_2S может быть достигнуто при использовании мембранных процессов, в которых используются мембраны более проницаемые для CO_2 , H_2S и паров воды, чем для метана и высших углеводородов. Тем самым обогащенный метаном поток без существенных потерь давления будет выходить в качестве концентрата, а CO_2 и H_2S будут концентрироваться со стороны пермеата. Сегодня можно

найти полимерные мембраны [66], которые бы обладали высокой селективностью по CO_2 и H_2S по сравнению с CH_4 , которые позволят снизить содержание CO_2 и сероводорода.

Для удаления кислых газов и паров воды сегодня используются мембраны из ацетата целлюлозы или других стеклообразных полимеров [67, 68]. В работе [69] приведены данные о пилотном испытании рулонных мембранных элементов из ацетата целлюлозы для обработки природного газа на базе Dallas Production Inc., Техас, США, и было показано, что за весь испытательный период (приблизительно 2 года) не было выявлено ощутимого снижения или какого-либо гистерезиса производительности, а также старения мембран.

Большой интерес представляет использование мембран для удаления воды (т.е. осушки) природного газа. На сегодняшний день существует много мембран, которые характеризуются высокими проницаемостями воды и селективностью $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ порядка нескольких сотен. Кроме того, мембранные методы имеют в данном случае ряд неоспоримых преимуществ по сравнению с традиционными процессами, используемыми для осушки природного газа (осушка гликолем [70]), потому что они более просты и безопаснее для окружающей среды, менее энергоемки и позволяют получать конечный продукт, у которого ниже «точка росы» [62]. Компанией Bend Research Inc. совместно с DOE были разработаны полволоконные мембранные модули на основе полиамидных мембран для осушки природного газа, а также ацетатцеллюлозные, полиимидные и силиконовые мембраны для удаления «кислых» газов. Однако это направление не получило широкого коммерческого распространения [71], поскольку осушка гликолем все еще широко используется в промышленности и не требует высоких затрат. Следует также отметить, что, в отличие от традиционных мембранных методов более чувствительны к присутствию в очищаемом газе различных загрязнений (например, пыли), кислых газов и высших углеводородов. Кроме того, огромное влияние на селективность процесса оказывают условия его проведения, а именно рабочие давления в напорном и дренажном каналах.

Проведенные экономические расчеты показали, что в ряде случаев для удаления «кислых»



буется его дополнительная обработка, в качестве которой используется мембранная система. При этом пермеат обогащается высшими углеводородами, за счет чего «точка росы» концентрата составляет -9 °С. Кроме того, поскольку пермеат подается на вход компрессора, в данной схеме также улучшается эффективность выделения

ния конверсии природного и попутного газа отдаленных месторождений в жидкие топлива. Все существующие промышленные процессы производства топлив по технологии GTL являются многостадийными, включающими стадию образования синтез-газа (смесь монооксида углерода и водорода), стадию синтеза жидких продуктов

Таблица 6. Сравнение мембранной системы и пропановой холодильной установки

Процесс	Первоначальные затраты (млн. \$)	Эксплуатационные затраты (\$/ тыс. нм ³ газа)
Пропановая холодильная установка	1,6	0,006
Мембранная система	1,1	0,003

высших углеводородов. Сопоставление капитальных и эксплуатационных затрат при использовании пропановой холодильной установки и мембранной системы для регулирования «точки росы» природного газа приводится в *таблице 6*. Как видно, использование мембранной системы позволяет снизить и капитальные, и эксплуатационные затраты.

Мембранные системы также могут сыграть неоценимую роль при производстве синтетических жидких топлив по технологии GTL (gas-to-liquid) - перспективное направление использова-

(синтетической нефти или диметилового эфира) и стадию каталитического гидрооблагораживания нефти с производством высокорентабельной продукции, прежде всего экологически чистого дизельного топлива. Диметиловый эфир может быть получен из синтез-газа в одну стадию.

Принципиальная схема конверсии природного газа в СЖТ включает в себя следующее. Природный газ после осушки и очистки поступает на стадию производства синтез-газа. Синтез-газ, который получается в результате окисления метана водяным паром, диоксидом углерода или кисло-

родом, направляется в реакторы каталитического синтеза углеводородов, где образуется синтетическая нефть, которая затем перерабатывается в товарные моторные топлива с использованием традиционных процессов нефтепереработки. Таким образом, мембраны могут использоваться на стадии подготовки «синтез газа» и для выделения углеводородов.

Таким образом, разделение паров органических веществ и постоянных газов также представляет огромный промышленный интерес и может быть успешно осуществлено при помощи мембран [26,75]. В качестве примера можно привести такие задачи, как выделение высших углеводородов из отдувочных газов при переработке нефти, разделение смесей высших и низших углеводородов при переработке и транспортировке природного и попутного нефтяного газов, а также выделение паров легколетучих органических компонентов из газовойоздушных промышленных сбросов.

Поскольку в данном случае содержание паров органических веществ в разделяемых смесях составляет меньшую часть, для эффективного решения поставленной задачи требуются мембраны, которые обладали бы высокой селективностью и проницаемостью по органическим парам. Например, для выделения высших углеводородов (например, пропана и бутана) из природного газа, идеальная мембрана должна быть преимущественно проницаема для высших углеводородов и практически непроницаема для метана. Традиционные мембраны из стеклообразных полимеров, например, ацетата целлюлозы или полисульфона, не целесообразно использовать в данном случае, т.к. они более проницаемы для метана, чем для высших углеводородов. При этом в случае использования подобных мембран основной поток разделяемой смеси должен будет пройти через мембрану, что потребует не только увеличения поверхности разделения, т.е. площади мембран, но и получению обогащенного метаном потока с низким давлением. Повторное компримирование полученного потока перед его подачей в трубопровод будет экономически неоправданно.

Библиография

1. Stern S.A., Koros W.J. Membrane formation for gas separation / Paul D.R., Yampol'skii Y.P. Polymeric Gas

Separation Membranes // CRC Press , 1994, p.209-271.

2. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов // М.: Химия, 1974. 269 с.

3. Yasada H., Stannett V. Permeability coefficients / Polymer Handbook, 2 ed., Eds. Brandrup J., Immergut E.H. // N. Y.: J. Wiley, p.111-229.

4. Pixton M.R., Paul D.R. Relationship between structure and transport properties for high free volume polymeric materials / Paul D.R. Yampol'skii Y.P. Polymeric Gas Separation Membranes // CRC Press , 1994, p.83-153.

5. Эльберт А.А., Дытнерский Ю.П., Кононов Н.Ф. Влияние свойств компонентов жидких однородных смесей на скорость и селективность их разделения с помощью ПЭ // Ж. Прикл. Химии, т.41, №8, 1968, с. 1790-1798.

6. Роджерс К. Растворимость и диффузия / Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений, М.: Мир, 1968, с. 229-328.

7. Rogers C.E., Stannett V., Szwarc M. The sorption, diffusion and permeation of organic vapors in polyethylene // J. Polym. Sci., v.45, n.145, 1960, с. 61-82.

8. Stern S.A., Shah V.M., Hardy B.J. Structure-permeability relationships in silicone polymers // J.Polym.Sci., Part B: Polym. Phys., v.25, n.6, 1987, p.1263-1298.

9. van Amerongen G.J. Diffusion in elastomers // Rubber Chem. Technol., v.37, N.5, 1964, pp. 1065-1152.

10. Lee C-L., Chapman H.L., Cifuentes M.E., Lee K.M., et al. Effects of polymer structure on the gas permeability of silicone membranes // J.Membr.Sci., v.38, n.1, 1988, p.55-70.

11. Stern S.A., Perrin J.E., Naimon, E.J. Recycle and muhimembrane permeators for gas separations // J Membr Sci, v.20, 1984, p.25.

12. Yoshisator R.A., Hwang S.T. Computer simulation of a continuous membrane column // J. Membr. Sci., v.18, 1984, p.241.

13. Ohno M., Morisue T., Ozaki O. Comparison of gas membrane separation cascades using conventional separation cells and two-unit separation cells // J Nucl Sci Technol, v.15, 1978, p.176.

14. Ohno M., Heki H., Ozaki O., Miyauchi T. Radioactive rare gas separation of a two-unit series-type separation cell // J Nucl Sci Technol, v.15, 1978, p.668.

15. Hwang S.T., Thorman J.M. The continuous membrane column // AIChE J, v.26, 1980, p.558.

16. Chen S.H., Kao Y.K., Hwang S.T. A continuous membrane column model incorporating axial diffusion terms // J Membr Sci, v.26, 1986, p.143.

17. Li K., Acharya D.R., Hughes R. Membrane gas

separation with permeate purging // *Gas Sep Purif*, v.4, 1990, p.81.

18. *Michaels A.S., Bixler H.J.* Flow of gases through polyethylene // *J. Polym. Sci.*, 1961, v. 50, n. 154, p. 413-439.

19. *Mohadger Y., Kwei T.K., Tobolsky A.V.* Diffusion of benzene through poly(isobenzyl-L-glutamate) // *Macromolecules*, 1971, v. 4, n. 6, p. 755-757.

20. *Barrie J.A., Platt B.* Sorption and diffusion in crystalline elastomers. II. Permeation of isomeric hydrocarbons in stretched rubber // *J. Polym. Sci.*, v. 54, n. 161, p. 261-275.

21. *Стерн С.А.* Процессы проникания газов // Технологические процессы с применением мембран, Под ред. Лэйси Р.Б., Лёб С. / М.: Мир, 1976, с. 303-369.

22. *Хванг С. Т., Каммермейер К.* Мембранные процессы разделения. / М.: Химия, 1981. 464с.

23. *Николаев Н.И.* Диффузия в мембранах. / М.: Химия, 1980. 232 с.

24. *Rogers C.E., Stannett V., Szwarc M.* The sorption, diffusion and permeation of organic vapors in polyethylene // *J. Polym. Sci.*, 1960, v. 45, n. 145, p. 61-82.

25. *Курков С.Н., Рыскин Г.Я.* Исследование диффузии в полимерах // *Ж. техн. физ.*, 1954, т. 24, № 5, с. 797-810.

26. *Robb W.L.* Silicone membranes, their permeabilities and uses // *Ann. N. Y.: Acad. Sci.*, N. 146, 1968, p.119-137.

27. *Stern S.A., Mithaupt J.T., Carries P.J.* The effect of pressure on the permeation of gases and vapors through polyethylene. Usefulness of the corresponding states principle // *A.I.Ch.E. Journal*, 1969, v. 15, n. 1, p. 64-73.

28. *Michaels A.S., Bixler H.J.* Solubility of gases in polyethylene // *J. Polym. Sci.*, 1961, v. 50, n. 154, p. 393-412.

29. *Pinnau I., Casillas C.G., Morisato A., Freeman B.D.* Hydrocarbon/hydrogen mixed gas permeation in poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) (PTMSP), poly(1-phenyl-1-propyne) (PPP), and PTMSP/PPP blends // *J. Polym. Sci. Part B. Polym. Phys.*, v.34, n.15, 1996, p.613.

30. *Li N.N., Long R.B.* Permeation through plastic films // *A.I.Ch.E.J.*, 1969, v. 15, n. 1, p. 73-80.

31. *Роджерс К.* Растворимость и диффузия // В кн.: Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. / М.: Мир, 1968, с. 229-328.

32. *Aitken A., Barrer R.M.* Transport and solubility of isomeric paraffins in rubber // *Trans. Faraday Soc.*, 1955, v. 51, n. 1, p. 116-130.

33. *Paul D.R.* Gas sorption and transport in glassy polymers // *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, 1979, B. 83, n. 3, S. 294-302.

34. *Stern S.A., Sautena V.* Concentration-dependent transport of gases and vapours in glassy polymers //

J. Membr. Sci., 1980, v. 7, n. 1, p. 47-59.

35. *Li N.N., Henley E.J.* Permeation of gases through polyethylene films at elevated pressures // *A.I.Ch.E.J.*, 1964, v. 10, n. 5, p. 666-670.

36. *Дургарьян С.Г., Новицкий Э.Г., Ямпольский Ю.П., Наметкин Н.С.* Влияние строения углеводородов на их проницаемость через поливинилтриметилсилан // *Ж. прикл. химии*, 1979, т. 52, № 5, с. 1132-1135.

37. *Stannett V., Yasuda H.* Liquid versus vapor permeation through polymer films // *J. Polym. Sci.*, 1963, v. B1, n. 6, p. 289-293.

38. *McCandless F.P.* Separation of binary mixtures of CO and H₂ by permeation through polymeric films // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 1972, v. 11, n. 4, p. 470-478.

39. *Pels M.* Permeation and separation behavior of binary organic mixtures in polyethylene // *A.I.Ch.E.J., Symp. Ser.*, 1972, v. 68, n. 120, p. 49-57.

40. *Schultz J., Peinemann V.* Membranes for separation of higher hydrocarbons from methane // *J. Membr. Sci.*, v.110, 1996, p.37-45.

41. *Djoekita G.* Characterization and analysis of asymmetric hollow fiber membranes for Natural Gas purification in the presence of hydrocarbons / M.S. Thesis, University of Texas at Austin, Austin, TX 78712, May 2000.

42. *Волков В.В., Наметкин Н.С., Новицкий Э.Г., Дургарьян С.Г.* Температурная зависимость сорбции и диффузии газов в поливинилтриметилсилане // *Высокомолек. соед.*, т.А21, №4, 1979, с. 927-931

43. *Stern S.A., Sinclair T.F., Garies P.J., Vahldieck N.P., et al.* II. Helium recovery by permeation // *Ind. Eng. Chem.*, v.57, n.2, 1965, p.49-60.

44. *Yasuda H., Hirotsu T.* The effect of glass transition on gas permeabilities // *J. Appl. Polym. Sci.*, v.21, n.1, 1977, p.105-112.

45. *Leitao D.M.* Permeation phenomena near the penetrant condensation point // *J. Polym. Sci., Part A2*, v.10, n.6, 1972, p.1111-1117.

46. *Chung T.S., Howell J.A.* Permeation of hydrocarbon gases through polymer membranes // *Can. J. Chem. Eng.*, v.51, n.3, 1973, p.375-377.

47. *Rodicker H., Kroll U.* Beitrage zur Permeation aus der Gasphase. I. Uber die Ruckabhangigkeit der Permeationskoeffizient gasformiger Kohlenwasserstoffe an Polyathylenmembranen // *Chem. Techn.*, v.25, n.4, 1973, p.203-208

48. *Brun J.P., Bulvestre G., Kergreis A., Guillou M.* Hydrocarbons separation with polymer membranes. I. Butadiene-isolotene separation with nitrile rubber membranes // *J. Appl. Polym. Sci.*, v.18, n.6, 1974, p.1663-1683.

49. Crank J., Park G. . Diffusion in polymers / N. Y.: Academic Press, 1968. 445 p.
50. Staudt-Bickel C., Koros W.J. Improvement of CO₂/CH₄ separation characteristics of polyimides by chemical crosslinking // J. Membr. Sci., v.155, 1999, p.145.
51. Rezac M.E., Schoberl B. Transport and thermal properties of poly(ether imide)/acetylene-terminated monomer blends // J. Membr. Sci., v.156, 1999, p.211.
52. Гусева М.А., Хоптинский С.М., Шевлякова Н.В., Тверской В.А. Гибридные композиты поливинилбутираль-силикагель в качестве газоразделительных мембран / Всероссийская научная конференция “Мембраны – 2001” 2001 Тезисы докладов. М. 2001 с.. 108.
53. Ежов В.К., Поправкин Н.А. О некоторых силоксановых газоразделительных материалах / III Всес. конф. по мембранным методам разделения смесей. Ч. II. Владимир: ВНИИСС, 1981, с. 24-26.
54. Ковалев Г.Н., Райгородский И.М., Бахаева Г.П., Кобзева Г.Н., Эльцефон Ю.С., Соголовский Б.М., Коган Ю.Д. Свойства мембран на основе блок-сополимера карбосил / III Всес. конф. по мембранным методам разделения смесей. Ч. II. Владимир: ВНИИСС, 1981, с. 43-45.
55. Fritsch D., Peinemann V., Behling R.D. Silicone/non-silicone grafted blend composite membranes for air/vapor separation // Desalination, v.90, 1993, p.235-247.
56. Ghosal K., Freeman B.D. Gas separation using polymer membranes: an overview // Polym. Adv. Technol., v.5, n.11, 1994, p.673-697.
57. Baker R.W., Cussler E.E., Eykamp W, Koros W.J., Riley R.L., Strathmann H. Membrane Separation Systems: Recent Developments and Future Directions / Noyes Data Corporation, Park Ridge, NJ, USA, 1991
58. Spillman R.W. Chem. Eng. Prog., v.41, 1989.
59. Facts and figures for the chemical industry // Chem. Eng. News, v.74, 1996, p.38.
60. Prasad R., Notaro F., Thompson D.R. Evolution of membranes in commercial air separation // J. Membr. Sci., v.94, 1994, p.225.
61. Gardner R.G., Crane R.A., Hannan J.F. Hollow fiber permeator for separating gases // Chem. Eng. Prog., v.73, n.10, 1977, p.76.
62. Zolandz R.R., Fleming G.K. Design of gas permeation systems / W.S.W. Ho, K.K. Sirkar (Eds.), Membrane Handbook, Chapman & Hall, New York, 1992, pp. 54–77.
63. Knapp H. Chemical engineering at low temperatures // Int. J. Refrig., v.11, n.6, 1988, c.352-355.
64. Maciula E. A. Membrane processing favors hydrogen recovery // Hydrocarbon processing, v. 59, n. 5, 1980, p.115-118.
65. Kohl A.L., Riesenfeld F.C. Gas Purification, 4th Edn. / Gulf Publishing Co. Houston, T+, 1985
66. Kesting R.E., Fritzsche A.K. Polymeric Gas Separation Membranes / Wiley, New York, 1993, 279 c.
67. Lee S.Y., Minhas B.S., Donohue M.D. Effect of Gas Composition and Pressure on Permeation Through Cellulose Acetate Membranes // AIChE Symp Ser, v.84(261), 1988, p.93-101.
68. Scheli W.J., Wensley C.G., Chen M.S.K., Venugopal K.G., et al. Recent Advances in Cellulosic Membranes for Gas Separation and Pervaporation // Gas Sep Purif, v.3, n.4, 1989, p.162-169.
69. Lee A.L., Feldkirchner H.L., Stern S.A., Houde A.Y., et al. Field tests of membrane modules for the separation of carbon dioxide from low-quality natural gas // Gas Sep. Purif., v.9, n.1, 1995, p.35-43.
70. Graham J.F., Krenek M.R., Ma+on D.J., Peirson J.A., et al. Natural Gas Dehydration: Status and Trends // Gas Research Institute Report GRI-94-099, Gas Research Institute, Washington, D.C., 1994
71. Hagg M.B. Membranes in chemical processing: a review of applications and novel developments // Sep. Purif. Methods, v.27, n.1, 1998, p.51-61.
72. McKee R.L., Changela M.K., Reading G.J. CO₂ Removal: Membranes plus Amine // Hydrocarbon Process, v.70, n.4, 1991, p.63-65.
73. Bhide B.D., Stern S.A. Membrane Processes for the Removal of Acid Gases From Natural Gas, I. Process Configurations and Optimization of Operating Conditions // J Membr Sci, v.81, n.4, 1993, p.209-237.
74. Bhide B.D., Stern S.A., Membrane Processes for the Removal of Acid Gases From Natural Gas, II. Effects of Operating Conditions. Economic Parameters, and Membrane Properties // J. Membr. Sci., v.81, n.4, 1993, p.239-252.
75. Freeman B., Pinnau I. Separation of gases using solubility-selective polymers // TRIP, v.5, n..5, 1997, c.167-173.

АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ГАЗОСЕЛЕКТИВНЫХ МЕМБРАН, ФОРМИРУЕМЫХ В УСЛОВИЯХ КОНТРОЛИРУЕМОЙ КАРБОНИЗАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

*Д.М. Амирханов**, *О.К. Алексеева**, *А.А. Котенко**, *Е.В. Кручинина***,
*Ю.П. Кузнецов***, *М.М. Челяк**

*ФГУ РНЦ “Курчатовский институт”, ИВЭПТ, Москва, alex@hepti.kiae.ru

**Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, kuznets@hq.macro.ru

Метод регулируемой карбонизации полимерных прекурсоров различной химической природы позволяет получать газоразделительные мембраны с улучшенным комплексом эксплуатационных свойств. В работе рассмотрены основные типы используемых прекурсоров, способы формирования на их основе композиционных мембран нанесением тонких слоев прекурсора на поверхность микропористых неорганических подложек, а также возможность получения углеродных наноструктурированных мембран с различной степенью упорядоченности без использования катализаторов. Проведен анализ влияния и оптимизации условий карбонизации прекурсоров (температурный режим, тип атмосферы, постобработка и др.) на транспортные свойства таких мембран, включая специфику массопереноса газов.

Ключевые слова: мембраны, полимерные прекурсоры, карбонизация, углеродные наноструктуры, разделение газов.

The method of controlled polymer precursors carbonization allows to obtain improved gas separating membranes. The article surveys the main types of precursors applied, method of composite membranes formation by the thin layers of precursors application on the surface of micro porous inorganic supports as well as approaches of carbon nanostructured membranes production with various level of order without using of catalysts. Analysis on carbonization conditions (temperature, atmosphere type, following treatment etc.), their optimization and contribution to membranes transport properties, in particular on the specificity of gas mass transfer mechanism has been carried out.

Key words: membranes, polymer precursors, carbonization, carbon nanostructures, gas separation.

Содержание

1. Введение
 2. Полимерные прекурсоры для получения газоразделительных мембран
 - 2.1. Фенольные смолы
 - 2.2. Полиимиды
 - 2.3. Другие полимеры
 3. Пористые подложки
 4. Методы нанесения на подложку полимерных прекурсоров
 5. Предварительная обработка перед карбонизацией (термофиксация)
 6. Получение углеродных композитных мембран карбонизацией
 7. Финишная обработка углеродных композитных мембран
 8. Заключение
- Литература

1. Введение

Карбонизация органических полимерных

соединений - один из известных методов синтеза углеродных материалов. Впервые для получения углеродных мембран пиролитическую карбонизацию органических полимеров в виде полых волокон использовали Коresh (Koresch) и Софер (Soffer) [1]. Авторами были синтезированы углеродные молекулярно-ситовые мембраны (УМСМ), имеющие при высокой селективности проницаемость на 1-2 порядка величины больше, чем полимерные, а также обладающие рядом других преимуществ (например, высокие термо- и химическая стабильность, механическая прочность, возможность регулирования размера пор). С этого времени было предпринято много попыток путем карбонизации различных полимерных прекурсоров создать углеродные материалы различного назначения с улучшенными свойствами, в том числе и мембранными. Изучалась карбонизация как синтетических прекурсоров (различные смолы на основе фенолов в смеси с другими соединениями, полиимиды,

поливинилиденхлорид, полиакрилонитрил и его сополимеры, конденсированные многоядерные ароматические соединения и др.), так и природных соединений (например, целлюлоза) [2, 3].

Также в последние годы появилось понимание того, что при создании новых нанопористых углеродных материалов кроме пористости важными факторами являются ориентация и размер получаемых кристаллитов. Даже при использовании в качестве углеродных прекурсоров “неграфитизируемых” полимеров (например, полиимидной пленки) в результате твердофазной карбонизации образуется графитовая пленка с высокой степенью ориентации [4]. Углеродные кристаллические наноструктуры могут образовываться без применения катализатора, например, из полиацетилена карбонизацией при 800°C [5] или при температурах до 1000°C на керамическом носителе с прекурсором из фенольной смолы [6].

Получение пористой наноструктуры может контролироваться также путем целенаправленного введения в углеродные прекурсоры азота или бора, причем сформированные в структуре углерода “нанопространства” различны для азота и бора [7]. О положительном влиянии атомов азота, содержащихся в полимерах, на карбонизацию говорится и в обзоре [2].

В наиболее общем виде углеродные нанопористые мембраны можно разделить на мембраны, в которых селективный слой формируется на микропористой подложке (трубчатой или плоской), и безпорные мембраны (плоские, полые волокна, капилляры, трубки). В зависимости от типа использованного полимера могут образовываться высокотемпературные селективные мембраны с различными механизмами разделения газовых смесей: с селективным поверхностным потоком, молекулярно-ситовым или смешанным, по механизму активированной диффузии и др.

В настоящей статье, в основном, будут рассмотрены высокотемпературные селективные композитные мембраны, которые получают путем карбонизации полимерных прекурсоров, нанесенных на пористые неорганические подложки.

На рис. 1 показана принципиальная схема, на которой приведены основные этапы процесса получения композитных углеродных газоселективных мембран, определяющие их структуру,



Рис.1. Основные этапы процесса получения композитных углеродных газоселективных мембран

функциональные и эксплуатационные свойства.

2. Полимерные прекурсоры для получения газоразделительных мембран

Как правило, прекурсор композитной углеродной нанопористой мембраны представляет собой плотную пленку, нанесенную (осаждением или пропиткой) на пористую углеродную или керамическую подложку, а его последующая термообработка в инертной атмосфере или вакууме позволяет получить пористую структуру. Обычно это аморфная структура, содержащая разупорядоченные блоки структурированных слоев. Промежутки между блоками очень узкие и обеспечивают необходимую микропористость мембраны, сопоставимую по размеру и форме диффундирующих газовых молекул.

В качестве прекурсоров наиболее широко изучены фенольные смолы, смолы полифурфуролового спирта, полиимиды, поливинилиденхлорид, конденсированные многоядерные ароматические соединения и др.

2.1. Фенольные смолы

Фенольные смолы (ФС) являются широко распространенными и недорогими полимерами. Они наиболее подходят для карбонизации, поскольку являются кислородосодержащими циклоцепными соединениями; фенолоформальдегидные смолы (ФФС) имеют заметное сходство по структуре и составу с некоторыми видами углей [2]. Наличие в этих смолах гетероатомов

кислорода влияет на особенности карбонизации. Участвуя в реакциях дегидрирования, дегидратирования и частичного декарбокислирования, кислород ускоряет образование промежуточных мостиков, поперечных связей и в значительной степени определяет структурирование полимера при его термообработке [2]. Резиты (нерастворимые и неплавкие продукты конечной стадии поликонденсации фенола и формальдегида) разнообразной структуры образуются уже при невысоких температурах $\sim 300^\circ\text{C}$. Для создания селективного слоя УМСМ могут быть использованы ФФС как резольного, так и новолачного типа. Оба типа ФФС были использованы для создания асимметричной селективной углеродной мембраны в [8]: резольного - для компактного внешнего слоя и новолачного - для макропористой основы.

К достоинствам ФС, определяющим возможность их использования в качестве прекурсоров углеродных мембран, относятся возможность получения углеродных пленок с молекулярно-ситовой структурой при пиролизе в диапазоне температур $600\text{--}800^\circ\text{C}$, высокий выход углерода после карбонизации, их невысокая стоимость и доступность [3].

Наиболее интенсивно работы по синтезу мембран на основе ФС проводились Фуэртес (Fuertes) и сотрудниками. Были получены УМСМ разной геометрии, представляющие интерес для разделения таких смесей, как O_2/N_2 , CO_2/CH_4 , CO_2/N_2 . Так, карбонизация в вакууме при 700°C тонкой пленки, предварительно нанесенной на внутреннюю поверхность керамической пористой трубки из 64%-ного (вес.) раствора ФС в метаноле, позволила получить селективность разделения пары O_2/N_2 5,5-12,2 при 27°C [9]. Показано также влияние на ее газоразделительные свойства предварительного и окончательного окисления на воздухе при $150\text{--}300^\circ\text{C}$. Для выделения углекислого газа более высокие характеристики (селективность разделения $\text{CO}_2/\text{N}_2 \sim 45$ и $\text{CO}_2/\text{CH}_4 \sim 160$ при селективности O_2/N_2 примерно 10 при 25°C) проявили плоские мембраны на подложке из макропористого углерода в форме диска, изготовленные методом центрифугирования, предварительно прогретые на воздухе при 150°C в течение 2 часов и затем карбонизованные в вакууме при 700°C . Такая селективность обеспечивается порами размером $\sim 0,42$ нм при

толщине мембраны ~ 2 мкм. Проницаемость по гелию (при 150°C) для такой углеродной мембраны оказалась в 30 раз выше, чем для пленки отвержденной ФС [10]. Одностадийный синтез практически бездефектной мембраны (ФС на внутренней поверхности трубки из оксида алюминия) описан в [11]. Эффективный размер пор $\sim 0,44$ нм. Мембраны показали следующие характеристики: коэффициент разделения O_2/N_2 12 при коэффициенте проницаемости O_2 100 бар-пер (Ba) ($1\text{Ba}=1 \cdot 10^{-10}$ нсм³*см/см²*сек*см Hg); коэффициент разделения смеси CO_2/CH_4 150 при проницаемости CO_2 400Ba. Окисление пленки на воздухе в диапазоне температур от 150 до 300°C повысило проницаемость, но вызвало снижение селективности. В недавней работе [12] исследователи сообщили о синтезе на трубчатых керамических подложках не только УМСМ для разделения O_2/N_2 , CO_2/CH_4 , CO_2/N_2 , но адсорбционно-селективных углеродных мембран (АСУМ) для разделения смесей олефины-парафины. Для нанесения использован 70%-ный метанольный раствор ФС новолачного типа, разбавленный н-метил-2-пирролидоном до концентрации 35%, а тип и характеристики мембран регулировались основными параметрами пиролиза (температурой, скоростью нагрева, продолжительностью выдержки и атмосферой).

УМСМ на основе ФФС были получены также в работах Шузен (Shusen) и др. [13], Кита (Kita) и др. [14], Окамото (Okamoto) и др. [15]. УМСМ, полученные Жу (Zhou) и др. из ФС с дополнительной группой сульфоновой кислоты, показали проницаемость по кислороду более чем в 20 раз выше, чем для мембран на основе других ФС [16]. В работе Вэй (Wei) и др. [17] сделан вывод о перспективности смолы новолачного типа для разделения смесей H_2/N_2 , H_2/CH_4 . Однако для повышения проницаемости необходимо уменьшить толщину селективного слоя.

Смешанный прекурсор (ФС резольного типа и эпоксидная смола) использовался при создании плоских УМСМ, на основе которых был сделан мембранный модуль сотовой конфигурации [18]. Получены высокие значения проницаемости при высокой селективности.

Авторы [19] изучили возможность создания приемлемых по цене углеродных композитных мембран с использованием доступных, промышленно выпускаемых в Российской Федерации

растворов ФФС марок ЛБС, РСФ, БЖ и керамических подложек - серийных микрофльтрационных трубчатых мембран из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (внешний диаметр - 8 мм, внутренний - 5 мм, средний размер пор 200 нм). Показано, что для масштабирования образцов с приемлемой селективностью необходима разработка технологичного метода модификации пористой структуры, прежде всего для залечивания дефектов, имеющих место при опытно-промышленном производстве подложки.

В заключение следует отметить, на основе комбинаций полимерных прекурсоров такого типа могут быть синтезированы углеродные материалы с уникальной структурой. Например, в [20] пиролизом резорцино-формальдегидных гелей получены углеродные материалы с различной контролируемой текстурой и пористой структурой. Гели после высушивания (различными способами) были подвергнуты пиролизу в потоке азота при нагреве до 1050°C. В зависимости от условий синтеза после высушивания получены материалы разнообразной плотности и с порами разного размера; легко получаются монолиты (тем не менее, сохраняющие пористость). Нетрадиционные мезопористые углеродные материалы синтезированы на базе недорогих комбинаций фенола и формальдегида [21]. На первой стадии из соответствующих растворов были получены гелеподобные материалы, затем из них - фенолоформальдегидные криогели, которые были на заключительной стадии карбонизованы в атмосфере азота при 1000°C в течение 4 часов.

2.2. Полиимиды

Полиимиды (ПИ) являются одними из самых термостойких полимеров. Их можно использовать при температуре 300°C и выше, и обычно они разлагаются до точки плавления [3]. Они являются хорошими прекурсорами для получения стеклоуглерода. Различные типы ПИ и их производных использовались для получения углеродных мембран в работах [10-16]. Джоунс (Jones) и Корос (Koros) [22] считают наилучшими прекурсорами с точки зрения и мембранных, и механических свойств ароматические ПИ. Большой научный и практический интерес к ним в различных областях, в том числе в качестве мембран для разделения газов, связан прежде всего с высоким уровнем их хи-

мической и термической стойкости, структурной упорядоченностью на надмолекулярном уровне. Многочисленные исследования, обобщающие взаимосвязь структуры и транспортных свойств мембран на основе ПИ, отражены в монографии [23]. Вместе с тем низкие величины коэффициентов газопроницаемости различных газов, характерные для мембран на основе ПИ, ограничивают возможность их практического применения даже в варианте композиционных мембран с толщиной селективного слоя менее 1 мкм. Дополнительный ресурс повышения уровня газопроницаемости мембран на основе ПИ был выявлен в исследованиях японских авторов. Возможность достижения такого эффекта связана с дополнительной термообработкой ПИ-мембран в условиях контролируемой частичной или полной (до 1100°C) карбонизации. Такие мембраны получили название "молекулярные углеродные сита", что связано с существенной трансформацией надмолекулярной структуры прекурсоров в процессе термообработки. Прежде всего, такое изменение относится к увеличению свободного объема в материале мембран, которое связано с потерей массы, достигающей 50-60% от исходной при прогреве до 800-900°C, а также изменением их химической природы за счет частичной термодеструкции.

Так, в работе [24] показано, что при прогреве пленочной мембраны на основе довольно часто используемого для получения углеродных мембран промышленного ПИ Каптон до 800°C в вакууме образуется значительное количество микроканалов (пор) с узким распределением по размеру (≤ 1 нм), что сопоставимо с размерами молекул газов. Аналогично Хатори (Hatori) и др. [25] карбонизацией Каптон получили пленку со структурой молекулярных сит с тонкими однородными порами без трещин и больших пор. Цикл исследований проведен Масаи (Masaji) и др. [26] для получения также на базе пленки типа Каптон углеродных газоразделительных мембран плоского и капиллярного типа с высокой термической и химической стабильностью. Плоский тип получали пиролизом при 950°C в атмосфере O_2 (скорость нагревания 80, 270, 800°C/час). Показано, что проницаемость изменяется симбатно с уменьшением скорости нагревания, тогда как селективная проницаемость газов увеличивается. При принятой за 1 проницаемости N_2 от-

носительная проницаемость других газов через мембрану, обработанную при 80°С/час, составила 4700 (H₂), 2800 (He), 208 (Ne), 122 (CO₂), 36 (O₂). Проведенные авторами исследования позволили получить капиллярную ПИ-мембрану на подложке из политетрафторэтилена с наружным диаметром 2,8 мм и толщиной стенки 0,5 мм с уникальными селективными свойствами по паре H₂/CO₂ [27]. Карбонизацию мембраны проводили ступенчато нагревом со скоростью 5°С/мин в следующем режиме: 25-150°С – 10 мин; 150°С – 30 мин; 150-850 °С – 160 мин; 850 °С – 120 мин. После охлаждения капилляров их залечивали 2% раствором полидиметилсилоксана в гептане. На такой мембране, работоспособной до температуры 250°С, получена селективность разделения смеси H₂/CO₂ ~39 (30°С), однако при неудовлетворительно низкой проницаемости водорода 2,6 л/ч*м²*атм (0°С). Показано, что низкая скорость нагрева повышает кристалличность углеродного покрытия, а основная потеря веса (более 40%) происходит в интервале температур 500-800°С.

В работе [28] изучали карбонизацию (в атмосфере азота) 6-ти типов ПИ, различающихся структурой ангидридной и аминной компоненты. Данные сканирующей электронной микроскопии не показывали наличие микропор или микротрещин в пленках таких полимеров даже при прогреве до 1100°С. Большая часть потери массы (35-50%) достигается при прогреве до 500-650°С, что связано с выделением СО или СО₂. При прогреве выше 800°С потеря массы определяется за счет выделения азота. Отмечено также значительное повышение электропроводности пиролизованых мембран, достигающего 3,7*10⁻² Сименс/см для ПИ на основе пиррометитового диангирида и пара-фенилендиамин (ПФДА).

В работе авторов [29] изучена микроструктура и газоразделительные свойства трех типов сополиимидов на основе диангирида бензофенонтетракарбоновой кислоты (ДБГК) и 4,4'-ок-

сидианилина (ОДА) и трех других диаминов в качестве сомономеров (1,3-фенилендиамин, 2,4-диаминотолуол (ДАТ) или 2,4,6-триметил-1,3-фенилендиамин)- ПИ-1, ПИ-2 и ПИ-3, соответственно. Изучали изменение плотности, величины свободного объема, температуры стеклования после карбонизации пленочных мембран (20-30 мкм) до температуры 600 или 800°С в инертной атмосфере, а также транспортные свойства мембран при разделении смесей He/N₂, CO₂/N₂ и O₂/N₂ (при 25°С). Во всех случаях карбонизация способствовала увеличению свободного объема в материале мембран, что коррелировало с потерей массы при деструкции, достигающей 30-60%. В *таблицах 1 и 2* приведены данные по величинам коэффициентов газопроницаемости и газоселективности исходных прекурсоров и их карбонизированных форм.

Сравнение данных таблиц показывает увеличение во всех случаях проницаемости карбонизированных мембран на 2-3 порядка при уменьшении (He/N₂) или увеличении (CO₂/N₂ или O₂/N₂) селективности разделения. Существенное различие этих параметров показывает возможность их регулирования в широком интервале в зависимости от температурных условий карбонизации.

В работе [30] изучены транспортные свойства карбонизированных (в атмосфере аргона) до температуры 590°С мембран на основе ДБГК и смеси диаминов (м-фенилендиамин в комбинации с одной из трех 4,4'-диамино-2,2'-дифенилсульфоновой кислот), различающихся природой катионов (литий, натрий или калий). Максимальные коэффициенты проницаемости (Ва) после карбонизации имели мембраны на основе прекурсора, содержащего K⁺ (248; 6,8 и 1,7 для He, O₂ и N₂, соответственно), тогда как селективность для пар He/N₂ и O₂/N₂ была максимальной для мембран на основе прекурсора с противоионом Li⁺ (174 и 5,7, соответственно) В работе

Табл.1. Транспортные свойства прекурсоров

Полиимид	Коэффициент проницаемости, Ва				Селективность		
	He	CO ₂	O ₂	N ₂	He/N ₂	CO ₂ /N ₂	O ₂ /N ₂
ПИ-1	6,85	0,81	0,21	0,020	343	41	10,5
ПИ-2	7,23	0,90	0,23	0,024	301	38	9,6
ПИ-3	11,14	1,03	0,38	0,046	242	22	8,3

Табл.2. Транспортные свойства прекурсоров, карбонизованных при 600 и 800°С

Полиимид	Коэффициент проницаемости, Ва				Селективность		
	He	CO ₂	O ₂	N ₂	He/N ₂	CO ₂ /N ₂	O ₂ /N ₂
Температура карбонизации 600°С							
ПИ-1	1004	840	139	12	84	70	12
ПИ-2	1281	925	188	17	75	54	11
ПИ-3	1304	1017	229	21	62	48	11
Температура карбонизации 800°С							
ПИ-1	211	71	18	1,0	211	71	18
ПИ-2	266	80	22	1,3	205	62	17
ПИ-3	289	87	24	1,5	193	58	16

[31] изучено разделение смеси пропан/пропилен половолоконной асимметричной мембраной на основе смеси диангидридов (2,2-бис(3,4-дикарбоксифенил)гексафторпропан и 3,3',4,4'-дифенилтетракарбоновой кислот) в смеси с 3,7-диамино-2,8(6)-диметилбензотиофенсульфоном. Карбонизацию проводили в атмосфере азота до температуры 500-700°С. После карбонизации мембраны сохраняли асимметричную структуру при толщине скин-слоя порядка 200 нм, но имели более плотный подслой по сравнению с прекурсором. Для таких мембран наблюдали увеличение проницаемости пропилена до одного порядка в зависимости от температуры и продолжительности карбонизации. Лучший результат получен при температуре пиролиза 540°С в течение 1 часа (проницаемость 71 л/ч*м²*атм, при величине фактора селективности для смеси пропилен/пропан (1:1) – 22).

Цикл работ коллектива авторов проведен с использованием микропористой трубчатой подложки из α-Al₂O₃ со средним размером пор на поверхности 140 нм [32-35]. Разделение смесей этан/этилен и пропан/пропилен на карбонизованной в оптимальных температурных условиях (700°С) мембране на основе ДБГК и ОДА рассмотрено в работе [32]. Проницаемость композиционной мембраны при 100°С составляла (л/ч*м²*атм): для этилена и этана 82 и 16,3; для пропилена и пропана 32,6 и 0,8, соответственно. Понижение температуры при оценке газопроницаемости до 35-65°С приводило к увеличению селективности разделения названных пар газов до 5-7 и 33-56 с одновременным уменьшением уровня их проницаемости. Влияние условий окисления в процессе постобработки карбо-

низованной (600-900°С, инертная атмосфера) композиционной мембраны из аналогичного прекурсора изучено в работе этих же соавторов [33]. Процесс окисления проводили при прогреве на воздухе при 300°С или в атмосфере CO₂ при 800-900°С. Сообщается о возрастании проницаемости по CO₂ (при 65°С) до 3,3 м³/м²*ч*атм при селективности разделения пары CO₂/CH₄ 20, что является прорывом с практической точки зрения для мембран этого типа. Правда, после экспозиции таких мембран на воздухе при 100°С

Табл. 3. Влияние температуры карбонизации на параметры структуры карбонизованного селективного слоя

Температура карбонизации, °С	dc (002), нм	Lc (002), нм
700	0,394	2,76
900	0,392	2,83

в течение месяца проницаемость мембран для всех газов существенно уменьшается, но восстанавливалась до исходных значений после повторного прогрева в атмосфере N₂ при 600°С в течение 4 часов. В работе [34] авторы исследовали вариант ПИ-мембраны типа ДБГК-ОДА, имидизованной в азоте при 500°С в течение 1 часа с последующей карбонизацией в обескислороженном азоте при 600-900°С со скоростью 5°С/мин без изотермического периода. Максимальная проницаемость H₂ для оптимальной температуры карбонизации 700°С составила 817 л/ч*м²*атм (селективность разделения H₂/N₂ чуть меньше 100 при 65°С). Такое поведение

обуславливают параметры структуры (расстояние между слоями d_c и толщина кристаллитов L_c) образующейся карбонизованной мембраны в зависимости от температуры карбонизации, приведенные в *таблице 3*.

Для использования мембраны для селективного выделения CO_2 предложено оксидирование карбонизованных мембран, что позволило получить селективность разделения смеси $\text{CO}_2/\text{N}_2 \sim 50$ (35°C). Показано, что оксидирование УМСМ на воздухе при 100°C в течение 30 дней (температура карбонизации 700°C) приводит к образованию поверхностных кислородосодержащих групп, которые уменьшают размер пор, увеличивают селективность мембраны и снижают ее проницаемость. Оксидирование в течение 3 часов при 300°C увеличило отношение O/C и уменьшило отношение H/C . Проницаемость увеличилась без ухудшения селективности. По-видимому, такое оксидирование увеличивает объем микропор, не влияя на распределение пор по размерам. Наконец, карбонизация при $500\text{--}900^\circ\text{C}$ в различных атмосферах сополиимидной мембраны типа ДБГК-ОДА/ДАТ, содержащей метильные группы, показала существенное увеличение проницаемости He , CO_2 , CH_4 , N_2 и C_2H_6 при температурах карбонизации выше 600°C за счет увеличения объема микропор [35]. Ожидалось, что метильные группы при последующей обработке в окислительной среде будут разлагаться, что приведет к расширению микропор и увеличит проницаемость по CO_2 . Авторы сделали вывод, что процедура обработки (оксидирование и карбонизация после имидизации) является более важной, чем изменения доли диаминов в составе сополиимида. Мембраны ДБГК-ОДА/ДАТ после обработки на воздухе при температурах до 500°C в течение 1 часа с последующей карбонизацией в азоте при температурах до 700°C показали проницаемость по CO_2 $245 \text{ л/ч*м}^2\text{*атм}$ (селективность разделения $\text{CO}_2/\text{CH}_4 \sim 60$ при 35°C).

В публикации [36] изучены транспортные свойства карбонизованной в мягких температурных условиях композиционной мембраны с селективным слоем толщиной порядка 10 мкм из ароматического ПИ на поверхности микропористой подложки из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ со средним размером пор 0,1 мкм. Использовали ПИ (LARC-TPI), содержащий карбонильные группы в мета-положении между фенильными ядрами в ангидридной

и аминной компонентах мономерного звена. Без учёта потери массы на стадии циклизации исходного прекурсора (полиамидокислоты) частичную карбонизацию проводили до температуры 400 или 500°C (в атмосфере азота, скорость нагревания $1\text{--}5^\circ\text{C}/\text{мин}$) с последующей экспозицией при каждой температуре в течение 2 или 6 часов, что приводило к дополнительной потере массы ещё на $15\text{--}20\%$. Температурный режим существенно не влиял на величину фактора селективности (3,0-3,3) при разделении смеси O_2/N_2 (воздух), а только на уровень величин коэффициентов проницаемости O_2 , которые изменялись в пределах $1000\text{--}30000\text{Ba}$ (при 23°C). Оптимальное сочетание транспортных параметров при разделении смеси CO_2/CH_4 было получено при прогреве мембран до 400°C с экспозицией в течение 6 часов, при этом величина фактора разделения составляла 104 при проницаемости ($\text{л/ч*м}^2\text{*атм}$) по CO_2 и CH_4 21,2 и 0,2, соответственно. При карбонизации при 500°C величины фактора селективности значительно уменьшались (до 6-12), а проницаемость по CO_2 составила 8,5-18,2.

Для создания серии УМСМ на основе ряда ПИ Фуэртес (Fuertes) и Сентено (Senteno) использовали макропористую угольную подложку, сформованную агломерацией частиц чистого графита с фенольной резиной и карбонизованную нагревом в вакууме при $500\text{--}1000^\circ\text{C}$, в виде диска диаметром 35 мм, толщиной 2,5 мм, пористостью 30% и диаметром пор 1 мкм. Мембрана на основе ДБГК-ПФДА показала селективность разделения $\text{O}_2/\text{N}_2 \sim 14$ и $\text{He}/\text{N}_2 \sim 136$ при проницаемости He и O_2 22,2 и 2,28 $\text{л/ч*м}^2\text{*атм}$ [37]. УМСМ на основе ПИ Каптон показали при 25°C более высокую проницаемость при худшей селективности по сравнению с мембранами на основе ПИ Matrimid® 5218 [38].

Представляют интерес ПИ-композиты, наполненные углеродными волокнами [39]. Три типа ПИ-прекурсоров, наполненных углеродными волокнами на основе полиакрилонитрила, карбонизовали до температуры 1000°C в атмосфере азота при скорости нагрева $50^\circ\text{C}/\text{мин}$. Характерной особенностью таких пленочных композитов является уменьшение потерь массы при прогреве, которое составляет порядка 30%, что меньше в 1,5 раза, чем при прогреве ФФС в аналогичных условиях. Авторы полагают, что такой эффект связан с сильными взаимодействиями

ями (сшивкой) между матрицей и наполнителем. Транспортные свойства таких материалов не изучены.

2.3. Другие полимеры

Седих (Sedigh) и др. [40] получили новый класс высокоселективных УМСМ карбонизацией полиэфиримидных (ПЭИ) покрытий на внутренней поверхности мезопористых трубок. Селективность разделения пары CO_2/CH_4 составила 145 для эквимольной бинарной смеси и 155 в тройной смеси $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{CH}_4$. Исследования показали, что карбонизованный слой лежит по существу внутри мезопористого слоя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [41].

Трубчатые УМСМ на подложке из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ с наружным селективным слоем получили путем карбонизации прекурсоров на основе конденсированных многоядерных ароматических соединений при температуре 400-1000°C [42]. Проницаемость исследованных газов (He , H_2 , CO_2 , N_2 , C_2H_6 и SF_6) была наибольшей при температуре карбонизации 600°C, при которой формировалась главным образом мезопористая структура. При этом мезопоры являются не сквозными, а служат в качестве каналов, увеличивающих проницаемость связыванием микропор. Селективная проницаемость таких мембран сходна, за исключением He и H_2 , с селективной проницаемостью углеродных ПИ-мембран, однако оптимальная температура их карбонизации была на 50-100°C ниже, чем в случае ПИ типа ДБГК-ОДА.

Особое место занимают разработанные Air Products and Chemicals мембраны с селективным поверхностным потоком (СППМ) [43], полученные пиролизом при 600-1000°C в инертной атмосфере нанесенного на поверхность промышленной трубки из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ многослойного покрытия из поливинилиденхлорида. На предварительной стадии исследователи уделили большое внимание совершенствованию технологии получения трубок из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (условия отжига, размер исходных частиц, выбор связующего), в результате чего были получены трубки без крупных дефектов, которые могут определять транспорт в мембранах. Эта технология внедрена в промышленность и используется для получения при высоком давлении обогащенных водородом потоков из смесей водорода с углеводородами. Разделение происходит за счет селек-

тивной адсорбции углеводородов на стенки пор со стороны высокого давления и последующей их селективной поверхностной диффузии через мембрану на сторону меньшего давления. Кроме того, из-за адсорбции молекул на стенках пор (в устье пор) размер порового пространства уменьшается, что снижает возможность транспорта остальных молекул. Селективность процесса выше для более тяжелых молекул и молекул с большей полярностью и поляризуемостью. Преимуществом таких мембран является отсутствие требований к минимизации размера пор. Мембраны могут быть толстыми (1-10 мкм), т.к. коэффициент поверхностной диффузии в 100-1000 раз больше, чем объемной. Следует отметить, что СППМ эффективны для разделения определенных газовых смесей, например, водород - некоторые углеводороды. Молекулы меньшего размера или менее сильно адсорбируемые не будут селективно разделяться. При повышении температуры характеристики таких мембран ухудшаются из-за уменьшения связи между молекулой и стенкой поры. Для улучшения их эксплуатационных характеристик предложен метод пассивации поверхности мембраны окислением во влажном воздухе или углекислым газом [44]. Следует отметить, что углеродные мембраны с близким СПП механизмом селективной адсорбции для разделения смесей олефины/парафины также получены с использованием ФС новолачного типа [45, 46].

Нанопористые углеродные мембраны для разделения воздуха были получены Ахария (Acharya) и Фоли (Foley) из раствора полифурфуроливого спирта (ПФС) в ацетоне [47, 48]. Такие мембраны, как и СПП-мембраны, могут иметь довольно большой размер пор и обладают селективностью разделения $\text{O}_2/\text{N}_2 \sim 4$, однако возможная область их применения гораздо шире, т.к. механизм разделения не ограничивается поверхностной диффузией. Исследователи центрального НИИ фирмы Du Pont сообщили о создании также с использованием в качестве прекурсора ПФС еще более селективной (для $\text{O}_2/\text{N}_2 \sim 30$) нанопористой углеродной трубчатой мембраны [49], превосходящей по селективности все известные для разделения воздуха полимерные мембраны. Однако для промышленного применения необходимо повысить ее производительность примерно на порядок. Мембрану изготов-

ливают ультразвуковым диспергированием ПФС в мельчайшие капельки, которые осаждают в виде тонких пленок на пористые трубки из нерж. стали. Трубки с покрытием подвергают пиролизу при 450°C, получая селективный слой толщиной 15-20 мкм с узким распределением пор по размеру около 0,5 нм со структурой, подобной структуре цеолита. При изготовлении мембраны необходимо обеспечивать тщательный контроль толщины прекурсора, чтобы избежать образования трещин в процессе карбонизации.

Следует также упомянуть полиакрилонитрил (ПАН), который способен превращаться в широком интервале температур в различные структуры и широко используется для производства углеродных волокон. Механизм его карбонизации достаточно подробно изучен до температур 300-400°C [2]. Первые капиллярные углеродные мембраны на основе ПАН были получены в 1990 г. пиролизом в атмосфере азота [50]. Их хорошие механические свойства позволяют избежать проблем хрупкости, присущих мембранам из других полых волокон. Как прекурсор для создания композитных углеродных мембран ПАН до последнего времени не использовался.

3. Пористые подложки

В качестве пористых подложек для задач газоразделения могут быть использованы серийные коммерческие изделия – мембраны для микро- и ультрафильтрации жидких сред. Обычно они состоят из макропористой подложки (основы) толщиной от одного до нескольких миллиметров и одного или нескольких тонких микропористых мембранных слоев толщиной от нескольких микрометров до 20-30 мкм, обеспечивающих сепарацию. Материалом основы служат керамические материалы из оксида алюминия, углерода, карбидов и др., а также нержавеющей стали, никель, бронза, пористое стекло. Диаметр пор мембранного слоя подбирается по размеру веществ, подвергаемых сепарации, и может состоять из оксидов циркония, титана, углерода, различных модификаций оксида алюминия и т.д.

При выборе подложки главным является ее качество: как можно меньший средний диаметр пор при более узком их распределении по размерам. Материал подложки может оказывать влияние на структуру селективного слоя углеродной мембраны, образующегося в процессе

карбонизации полимерных прекурсоров (будет рассмотрено в разделе 6).

В таблице 4 представлены основные характеристики наиболее широко распространенных коммерческих керамических мембран на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [51], которые могут рассматриваться в качестве подложек при разработке углеродных мембран.

В них для улучшения пористой структуры подложки и создания селективных слоев использованы также $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и ZrO_2 . В таблице 5 показано влияние типа барьерного слоя подложки на свойства карбонизованных мембран (прекурсор ПФС) на подложке фирмы NOK из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [52,53].

Табл. 4. Коммерческие неорганические мембраны на основе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Производитель	Поры, нм	Геометрия
USF/SCT CERAFLO MEMBRALOX	200-1000 20-100 (+ ZrO ₂)	монолит монолит
CERASIV	100-1200 5-100 (+TiO ₂ / ZrO ₂)	трубчатая/ монолит
NGK	200-5000 (+SiO ₂)	трубчатая/ монолит
Whatman ANOPORE	20-200	диск
NOK	200-6000	трубчатая
TOTO	100-1200 5-30 (+ZrO ₂)	трубчатая монолит
Trideltafiltration	100-7000	трубчатая/ монолит
Россия	200-5000	трубчатая

Табл. 5. Влияние типа барьерного слоя подложки на свойства карбонизованных из ПФС мембран

Подложка	Проницаемость CO ₂ , л/ч*м ² *атм	Селективность	
		CO ₂ / N ₂	CO ₂ / CH ₄
Температура проникания 25°C			
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ / $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	47,4	79	92
стекло/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	22,1	40	82
Температура проникания 150°C			
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ / $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	270	9	15
стекло / $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	24,5	11	17

Среди других материалов подложек следует выделить пористый углерод (трубчатая фирмы Le Carbone Lorraine, мембраны CARBOSEP и UCARSEP с барьерным слоем из ZrO_2), из пористого стекла японских фирм Asachi Glass и Fuji Filters.

В РФ для этих целей можно использовать микрофильтрационные мембраны с наружным диаметром 6, 8, 10 мм (толщина стенки 1-1,5 мм) из $\alpha-Al_2O_3$ (ТУ 3113-001-001739 01-95) со средним размером пор 200 нм [54].

Вообще, исходная пористая структура подложки является наряду с выбором полимерного прекурсора одним из основных факторов, влияющих на то, какой механизм разделения будет реализован в карбонизованном слое полимерного покрытия. Считается, например, что для реализации механизма молекулярно-ситового разделения средний диаметр пор подложки не должен превышать 100 нм (лучше - менее 50 нм) при как можно более узком распределении пор по размерам. Такими характеристиками обладают, как правило, лишь высококачественные дорогостоящие неорганические фильтрационные мембраны, используемые, в основном, при научных исследованиях по созданию углеродных газоразделительных мембран. Поэтому для коммерциализации разработанных до последнего времени углеродных композитных мембран по-прежнему является актуальным другой путь: использование менее качественных подложек с последующей их дополнительной модификацией.

Выбор метода модификации пористой структуры подложек (изготовления подложек) для углеродных мембран зависит от их назначения, а также материала и структуры подложки и может проводиться следующими методами:

- Золь-гель метод. Наиболее широко используемый. Позволяет получить на керамических подложках нанофильтрационные слои с достаточно узким распределением размера пор вплоть до 3 нм и менее. Предпочтительно для получения золя оксида металла (обычно гидролизом алкоксидов металлов или пептизацией гидроксидов металлов) использовать производные основного керамического материала. Методика также включает стадии введения в золь водорастворимых органических связующих для создания необходимой вязкости, нанесения на подложку,

сушки и прокаливания.

- Нанесение суспензий методом шликерного литья. Достоинством данной технологии является то, что основа и мембранный слой могут быть одного состава, различающегося лишь размером зерен исходных порошков. Способ включает приготовление водной суспензии путем диспергирования керамического материала в мельнице или ультразвуковой обработкой, формирование мембраны на подложке, сушку и обжиг. Для получения качественных бездефектных слоев сначала наносят разбавленную суспензию (содержание твердой фазы 3-10%) для образования разделительного слоя, а затем - более концентрированную суспензию (20-50%) для образования фильтрующего слоя.

- Методы осаждения частиц из паровой фазы или из раствора, в том числе CVD-метод (с использованием химических реакций), химическая паровая инфильтрация и электрохимическая паровая инфильтрация. С помощью этих методов происходит образование тонкого слоя высокодисперсного вещества с заполнение части пор, подвергаемого в ряде случаев дальнейшей термической обработке.

- Метод магнетронного распыления. Основан на распылении мишени, изготовленной из наносимого модифицирующего материала, с помощью положительных ионов аргона при давлениях не более 10^{-2} Па и постоянном напряжении. Такая технология нанесения тонких покрытий позволяет, например, напылением титана улучшить пористую структуру опытно-промышленных пористых трубок из $\alpha-Al_2O_3$ и получить селективность разделения газов, соответствующую соотношению Кнудсена [54].

- Метод твердофазного спекания ультрадисперсных порошков. Сущность метода состоит в прессовании однородного ультрадисперсного керамического (металлического) порошка на поверхности соответствующей пористой подложки с последующим спеканием.

- Метод пропитки. Заключается в последовательной пропитке с промежуточной сушкой пористой подложки растворами солей, вступающих в химическую реакцию с образованием нерастворимого осадка.

- Карбонизация полимерных прекурсоров. Позволяет модифицировать пористую структуру

подложки более дешевым и доступным прекурсором по сравнению с прекурсором, используемым для создания финишного газоселективного слоя и определяющего механизм разделения смесей. Например, карбонизация прекурсоров на основе ФФС позволила увеличить в 3 раза селективные свойства подложки из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [55].

Следует отметить, что для практического использования более предпочтительной является трубчатая форма подложки, которая позволяет создавать наиболее эффективно работающие аппараты или гибридные устройства на базе таких мембран. Однако создание образцов углеродных композитных мембран такой формы также является более сложной задачей по сравнению с плоской формой мембраны. Так, широко используется японскими учеными в работах с ПИ-прекурсорами трубчатая подложка из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ фирмы НОК (Япония) с наружным диаметром 2,4 мм, внутренним диаметром 1,8 мм [14,34,35,42] и селективным слоем на наружной поверхности. Она характеризуется средним диаметром пор 150 нм, пористостью 42-55% и достаточно узким диапазоном распределения пор по размерам 110-180 нм. Однако используемая во всех работах рабочая длина образцов составляет всего 1-2 см, что позволяет предполагать наличие трудностей с получением качественных образцов большей длины, более предпочтительных с точки зрения оценки возможностей практического использования полученных результатов. Для сравнения, аналогичная серийная мембрана производства РФ для микрофльтрация при сопоставимом значении пористости и среднем диаметре пор 200 нм обладает значительно более широким разбросом пор по размерам. Поры максимального размера по существу являются дефектами, приводящими к ухудшению качества плотного слоя композита. Такие дефекты необходимо выявить (например, методом пузырька) и залечить, что также затрудняет создание образцов с длиной, удовлетворительной с практической точки зрения. Поэтому “доводка” подложки является важнейшей частью создания мембран для промышленного использования. Так, сообщается, что при создании промышленной технологии разделения водорода и углеводородов по механизму селективного поверхностного потока технология получения трубчатых подложек из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (условия отжига, размер исходных частиц,

выбор связующего) была специально усовершенствована для предотвращения образования крупных дефектов, которые могут определять транспорт в мембранах [43].

Также в качестве подложек для создания углеродных композитных мембран, использовались неорганические мембраны фирм USF и Le Carbone Lorraine.

Ультрафилтрационные трубки фирмы USF с внутренним селективным слоем, наружным диаметром 10 мм, внутренним диаметром 7 мм и средним диаметром пор 20 нм были использованы для создания УМСМ [9] и АСУМ [45] на базе ФС, однако длина исследованных образцов не превышала 15 мм. Для сравнения, вероятно, именно очень узким распределением пор (отсутствием дефектности) при среднем диаметре пор 4 нм объясняется, например, что рабочая длина трубчатых образцов из пористого стекла Викор, использованных для создания в порах временных углеродных барьеров карбонизацией ПФС, составляла 100 мм [56]. В случае микро/ультрафилтрационной трубчатой угольной мембраны фирмы Le Carbone Lorraine с наружным диаметром 8 мм и толщиной стенки 1 мм, использованной в работе [13] для создания асимметричной УМСМ, трудно оценить ее достоинства в качестве подложки, так как характеристики пористой структуры и длина образца не указаны, а примененный метод нанесения прекурсора под давлением (30-45 МПа) при повышенной температуре (120-150°C), возможно, является нечувствительным к дефектам пористой структуры подложки.

Наконец, как правило, пористые подложки плоской геометрии используются в виде дисков, например, угольного толщиной 2,5 мм с диаметром пор 1 мкм и пористостью 30% [6] или из пористой нерж. стали [47,48], что позволяет использовать при нанесении прекурсора вращения и добиваться более равномерной толщины покрытия, чтобы избежать образования трещин в процессе карбонизации.

4. Методы нанесения на подложку полимерных прекурсоров

Выбор метода нанесения и его аппаратного оформления определяется, во-первых, геометрией подложки, и, во-вторых, должен обеспечивать получение максимально однородного

по толщине покрытия с учетом особенностей используемого прекурсора. Так, получение композита пористая подложка - полимерное покрытие может проводиться как непосредственно из раствора прекурсора, так и в многостадийном процессе, например, при использовании ПИ. Во всех случаях, чем более тонкое и однородное бездефектное покрытие получено на пористой подложке, тем оптимальнее газоразделительные свойства могут быть достигнуты как до, так и после карбонизации. Поэтому часто для получения покрытия полимерного прекурсора необходимого качества более целесообразным является использование разбавленных растворов и увеличение числа наносимых на подложку слоев. Следует, однако, отметить, что, как правило, авторы публикаций лишь выборочно указывают основные параметры, влияющие на свойства получаемых покрытий, такие как тип растворителя, концентрация раствора, время нанесения и режим сушки.

Ниже кратко рассмотрены несколько методов, которые применяют при одностадийном нанесении прекурсора на подложку:

- Метод центрифугирования. Пленку из ФС новолачного типа толщиной 2 мкм наносили на вращающуюся со скоростью 5000 об./мин подложку в форме диска из макропористого углерода в течение 10 мин [10]. Средний размер пор селективного слоя после термофиксации на воздухе при 150 °С в течение 2 часов и карбонизации составил ~ 0,4 нм.

- Покрытие окунанием. Этот метод наиболее широко используется исследователями [например, 19,45,52,55]. Концентрация раствора может варьироваться в широком интервале: от 64 %вес. (ФС в метаноле) [9] до соотношения 50:50 %об. (ПФС в ацетоне) [47]. Авторами настоящей статьи показано, что для нанесения могут быть использованы растворы ФФС с концентрацией полимера от 24 до 76 %вес. в зависимости от типа раствора, как промышленно выпускаемые в РФ (ЛБС-1, БЖ-3, РФС-3010), так и полученные на их основе [57]. Авторы [41] в качестве подложки использовали керамические трубки из оксидов алюминия, состоящие из четырех слоев с разной пористой структурой. Была проведена химическая и термическая обработка подложек с целью ликвидации возможных дефектов. Подложка опускалась в раствор смол в толуоле на 3-5 мин.,

а затем вынималась из раствора со скоростью 4 см/мин. После высушивания при комнатной температуре в течение 48 часов проводилась карбонизация полимерной пленки в потоке аргона. Процедура нанесения полимерного покрытия и карбонизации повторялась необходимое количество раз.

- Осаждение покрытия полимеризацией из паровой фазы (VDP). Авторы [52] использовали метод для получения тонких слоев прекурсора из ПФС на трубчатых подложках. Было проведено два цикла нанесения прекурсора, после каждого проводилась карбонизация при 600 °С. Следует отметить, что этот метод дополнительно позволяет проводить контролируемое внедрение в поры (на стенки или только в устье пор) подложек пиролитического углерода для точного регулирования (модификации) пористой структуры.

- Нанесение покрытия методом распыления. Как правило, совмещается с вращением подложки. Путем распыления и осаждения “тумана” (раствор ПФС в ацетоне) на вращающийся со скоростью 500 об./мин диск из пористой нерж. стали были получены нанопористые углеродные мембраны для разделения воздуха [47]. Метод распыления этанольного раствора ФФС резольного типа использовался для получения внешнего слоя толщиной 15-50 мкм асимметричной углеродной мембраны [8], в которой основа состояла из ФФС новолачного типа. Карбонизация при нагреве в азоте до 800 °С со скоростью 50 °С/час и последующая активация в CO₂ при этой же температуре позволили получить селективную мембрану с макропористой основой и компактным внешним слоем.

- Осаждение пленки с использованием ультразвука. По мнению некоторых исследователей, осаждение пленки с использованием ультразвука обеспечивает почти “нулевые” скорости распыления, размеры капель находятся в узком диапазоне от 10 до 100 мкм, перенос прекурсора осуществляется более аккуратно, чем, например, в случае обычного распыления. Использование системы ультразвукового осаждения в методе распыления позволило достигнуть более равномерной толщины покрытия [58, 59].

- Технология thermo-pressure. Для нанесения раствора ФФС на пористую угольную микрофильтрационную трубку использовали высокое давление (30-45 МПа) и повышенную темпера-

туру (120-150°С). Это позволило в сочетании с пиролизом в среде азота при 800-900°С и неоднородной двухсторонней активацией смесью (0,5-2% O₂ в N₂) получить асимметричную мембрану с приемлемой газопроницаемостью, селективную по водороду (H₂/N₂ - 24) и кислороду (O₂/N₂ - 11) [13].

5. Предварительная обработка перед карбонизацией (термофиксация)

Необходимая стадия, в частности, для стабилизации структуры перед карбонизацией сшивающихся полимеров (ФС, ФФС и др.) или имидизации (циклизации) первичного ПИ-прекурсора (полиаминокислоты). Это гарантирует стабильность прекурсора и сохранность его структуры в процессе карбонизации. Обработка может проводиться в вакууме, инертной или окислительной среде. Как правило, в основном проводят на воздухе, при длительности обработки до 1-2 часов и температурах, определяемых типом прекурсора: для ПИ - 300-400°С, для ФС - 150-300°С (в [57] для ФФС использовано окисление на воздухе в течение 4-х часов при 250°С), для ПФС - 90°С. Также определенные прекурсоры без предварительного окисления при пиролизе размягчаются и мембрана имеет плохие характеристики [60]. Также такая обработка предотвращает плавление, позволяет избежать испарения с поверхности, а также может улучшить, например, как в [9] для прекурсора из ФС на пористой керамике, проницаемость мембраны. Следует, однако, отметить, что эта стадия требует оптимизации и, наоборот, возможно ухудшение проницаемости конечной мембраны.

6. Получение углеродных композитных мембран карбонизацией

При проведении процесса карбонизации необходимо контролировать следующие параметры, влияющие на свойства конечной мембраны: температура карбонизации на заключительном этапе прогрева, скорость нагрева, время экспозиции при термообработке, тип атмосферы, скорость потока инертного газа (если процесс проводится не в вакууме), давление и концентрация. Как правило, оптимальные условия проведения карбонизации в каждом конкретном случае, даже при использовании одних прекурсоров, определяют экспериментально, в рамках некоторого

диапазона основных параметров, характерных для выбранного прекурсора.

Процесс пиролиза может проводиться в широком диапазоне температур между температурой разложения полимерного прекурсора и температурой его графитизации (около 3000°С). Карбонизацию с целью получения углеродных мембран, как правило, реально проводят между 500°С и 1000°С. В результате процесса из структуры полимера удаляется большая часть гетероатомов, оставляя углеродный скелет матрицы. На *рисунке 2* проиллюстрировано влияние температуры карбонизации на элементный состав карбонизованного ПИ (исходный состав С:Н: N:O=73,2:3,0:6,2:17,5 %вес.) [34] (*рис.2а*) и ФС смолы (исходный состав С:Н:N:O=68,3:5,7:4,4: 21,7 %вес.) [61] (*рис. 2б*). В процессе карбонизации в зависимости от типа полимера и температуры могут выделяться газообразные продукты: аммиак, синильная кислота, метан, водород, азот, окись углерода, углекислый газ и др. Потеря веса начинается примерно с 350°С для ФС и с 500°С для ПИ. Суммарная потеря веса при финишной температуре 800°С составляет около 35 и более 40%вес., соответственно. Следует отметить, что основная потеря веса ПИ протекает в диапазоне температур 500-600°С и процесс газовой выделенности для этого полимера менее управляем, чем для ФФС.

Температура карбонизации зависит от типа прекурсора и оказывает большое влияние на структуру, проницаемость (селективность) и транспортный механизм газоразделения углеродных мембран. Как правило, увеличение температуры карбонизации может приводить к монотонному снижению проницаемости (азота, углекислого газа) или экстремальному ее изменению (для гелия, водорода). Интересно, что максимальная проницаемость, определенная для гелия, лежит в области температуры 700°С и для ПИ [34], и для ФС [10]. Некоторые авторы объясняют такой эффект тем, что размер образующихся пор увеличивается до температур 700-800°С, а нагрев до более высоких температур приводит к сжиманию и, в конечном итоге, к трансформации сквозных пор в закрытые.

Время выдержки при максимальной температуре, которую также используют для улучшения транспортных свойств, может меняться в зависимости от финишной температуры карбо-

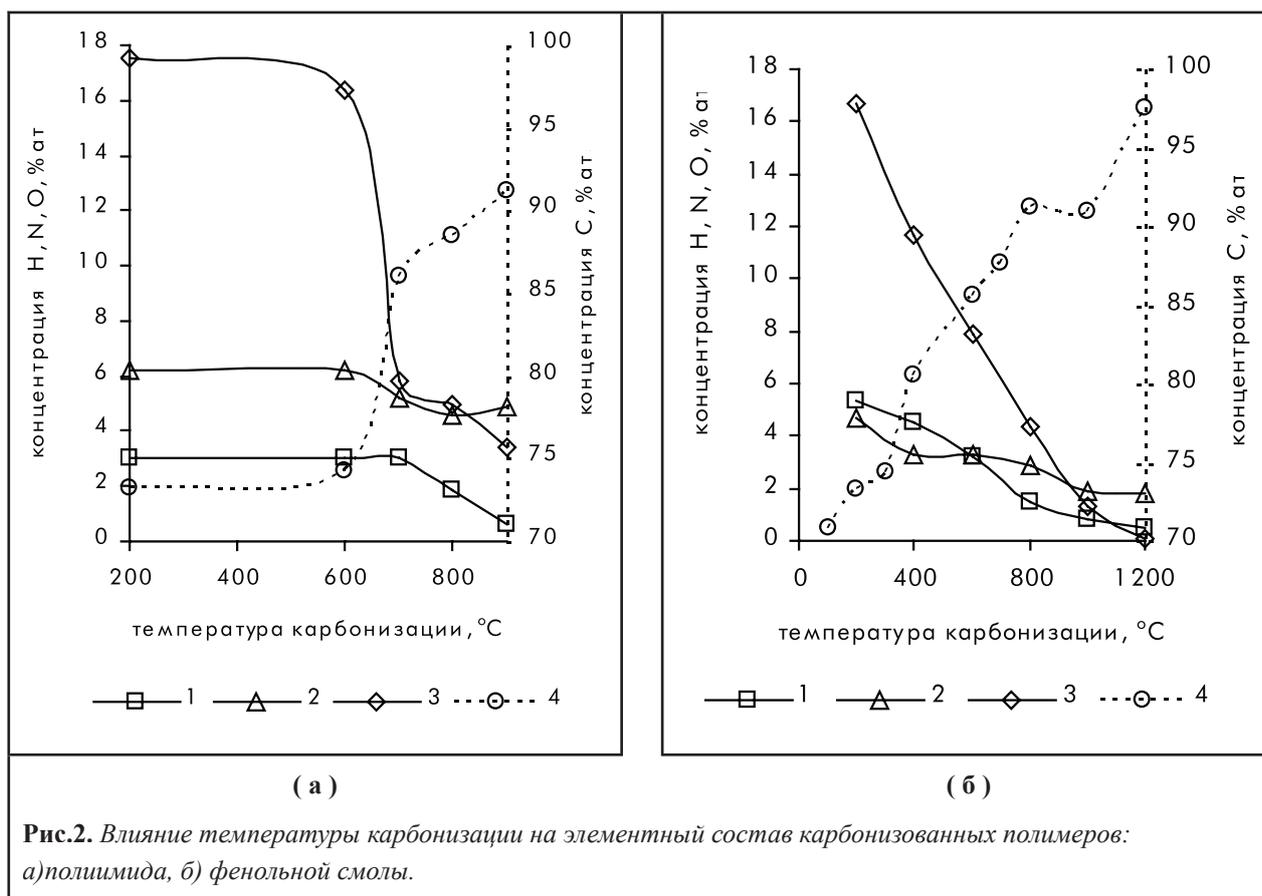


Рис.2. Влияние температуры карбонизации на элементный состав карбонизованных полимеров: а) полиимида, б) фенольной смолы.

низации: увеличение времени выдержки при конечной температуре увеличивает селективность. При этом происходят только микроструктурные преобразования, влияющие на размер пор и пористость.

Скорость нагрева определяет скорость выделения летучих компонентов и также влияет на формирование пор в углеродных мембранах. Как правило, скорость нагрева варьируется довольно широко - от 1 до более 10°С/мин. Более низкие скорости нагрева приводят к образованию пор меньшего размера, увеличению кристалличес-

ти углеродного слоя и повышению селективности мембраны. Высокая скорость нагрева может приводить к образованию микроскопических трещин и других дефектов, которые в экстремальных случаях могут приводить к выходу мембраны из строя с потерей селективности. С точки зрения кинетики нагрева по сравнению с нагревом с постоянной скоростью более предпочтителен ступенчатый процесс, в котором карбонизация проводится шаг за шагом с выдержкой при промежуточных температурах, вплоть до достижения окончательной температу-

Табл.6. Влияние условий карбонизации на свойства ПИ-прекурсора Картон

Условия карбонизации			Коэффициент проницаемости CO ₂ , Ва	Селективность	
Температура, °C	Атмосфера	Скорость нагрева, °C/мин		CO ₂ /N ₂	CO ₂ /H ₂
600	вакуум	10	1820	22,2	0,9
800	вакуум	10	128	42,2	5,2
1000	вакуум	10	4,15	101	14,3
950	аргон	13,3	3,54	82,7	15,0
950	аргон	4,5	2,51	87,7	16,5
950	аргон	1,33	0,50	122	39,0

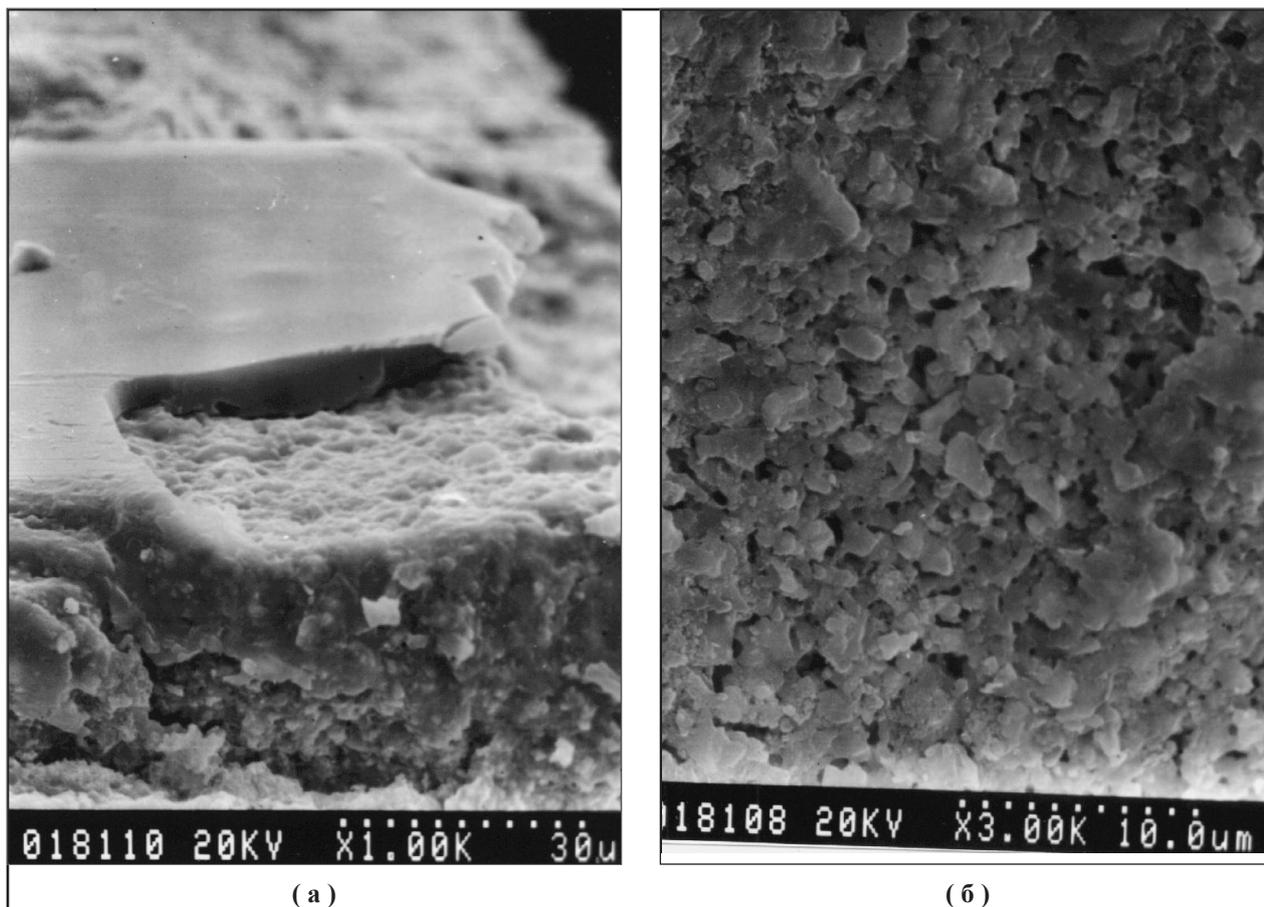


Рис.3. Типичные микроструктуры поверхности углеродной композитной мембраны на основе фенолоформальдегидной смолы: а) после карбонизации в азоте до температуры 850°С, б) после финишного оксидирования в углекислом газе до температуры 850°С.

ры карбонизации [27].

Атмосфера проведения карбонизации должна контролироваться, чтобы предотвратить нежелательное выгорание и деструкцию прекурсора во время проведения карбонизации. Процесс проводят или в вакууме, или в инертной атмосфере. Использование вакуума позволило получить по сравнению с атмосферой инертного газа более селективные и менее проницаемые мембраны из ПИ-прекурсора. При использовании инертного газа следует учитывать, что увеличение скорости его потока улучшает проницаемость и слабо влияет на селективность мембран.

Влияние некоторых вышеприведенных факторов на мембранные свойства композитной мембраны наглядно иллюстрируют результаты, приведенные для ПИ-прекурсора Каптон в таблице 6 [62]. Так, повышение температуры карбонизации увеличивает селективность разделения смесей, в которых CO_2 является более проникающим компонентом, при монотонном убывании коэффициента его проницаемости.

Скорость нагрева оказывает существенное влияние на характеристики мембраны при изменении в 10 раз; при уменьшении скорости нагрева в 3 раза понижение проницаемости CO_2 и особенно возрастание селективных характеристик представляется менее существенным. Впрочем, как и в случае замены вакуума на аргон.

В наших работах карбонизацию полимерных прекурсоров проводили на трубчатых подложках из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при постоянной продувке азотом со скоростью 180-300 мл/мин и нагреве до 500-850°С со скоростью 1,5-6°С/мин [57, 63]. На рис. 3 показаны типичные микроструктуры поверхности углеродной композитной мембраны на основе ФФС, полученной после карбонизации в азоте (рис. 3а) и после финишного оксидирования в углекислом газе (рис. 3б). Изучено влияние газопроницаемых свойств подложки, концентрации исходных растворов полимеров, количества наносимых слоев на толщину и дефектность селективного слоя. Методом рентгеновской дифракции показано,

что использование данной подложки позволяет получать селективные слои с упорядоченной структурой, которая при карбонизации тех же прекурсоров без носителя не образуется [64]. Также формирование углеродных пленок с регулярной наноструктурой только на подложке при 900°C констатировали авторы [6], которые для нанесения терморепактивной ФС использовали сотовый керамический носитель из кордиерита ($Mg_2 \cdot Al_3[AlSi_5O_{18}]$). Эти данные перекликаются с недавними исследованиями пористой структуры углеродного покрытия, полученного на пористой керамике из TiO_2 , MgO и Al_2O_3 (γ - и плотный α) карбонизацией трех разных прекурсоров (ПВС, полиэтилентерефталат, оксипропилцеллюлоза) при 900°C [65]. Измерение удельной поверхности углеродных покрытий показало, что только в случае α - Al_2O_3 наблюдалась сильная зависимость от прекурсора. Углеродные однослойные нанотрубки диаметром 0,4 нм были сформированы в открытых каналах монокристаллов цеолита AFI путем пиролиза молекул трипропиламина, которые внедряли в каналы основы на стадии роста монокристалла [7]. Основой могут также служить промышленные пористые мембраны из оксида алюминия, синтетические опалы и др., а для внедрения прекурсоров в поры использоваться метод осаждения из газовой фазы, инфильтрация и др. [66,67]. Разнообразные графитизированные наноструктуры были получены при каталитической карбонизации прекурсора на основе фенольной смолы типа Новолак в порах ксерогеля оксида кремния [12]. На этом эффекте основан новый темплейт-процесс синтеза в твердой пористой матрице (например, коллоидных кристаллах или пористом SiO_2) упорядоченного мезопористого углерода с заданной структурой и размером пор (> 2 нм), обладающего очень высокими по сравнению с обычным мезопористым углеродом термической стабильностью, удельной поверхностью и объемами пор. Авторы [68] провели прямой синтез углерода с гексагональной упакованной трубчатой структурой (СМК-5) без металлического катализатора карбонизацией в аргоне ПФС, полимеризованного в порах мезопористой матрицы из SiO_2 (SBA-15). Изменяя концентрацию ПФС, можно менять как внутренний, так и внешний диаметр углеродных трубок. Также было показано [69-71], что в зависимости от типа мезопористого SiO_2 (например, МСМ-

48, SBA-1, SBA-15) при полном заполнении пор фурфуроловым спиртом формируется структура типа стержней (СМК-3), а при осаждении по стенкам пор - пористая структура (СМК-5). Мезопористые углеродные материалы уже с графитизированной структурой (8-8,5%вес. от общей) получены в работе [72] из пиролла, полимеризованного внутри мезопористого оксида кремния (SBA-15, силикаксерогель SX) в качестве матрицы, причем оксидант полимеризации ($FeCl_3$) на стадии карбонизации (в атмосфере азота при 900°C в течение 1 часа) также промотирует образование графитизированных структур из аморфного углерода. Полученные образцы имеют удельную поверхность более 1000 м²/г и две системы пор, одна из которых имеет средний размер ~ 3-4 нм, а другая - 10-14 нм. Такая бимодальная пористая структура значительно усиливает диффузию реагентов. Кроме того, поскольку полипиррол содержит значительное количество азота, на поверхности полученного из него углеродного материала имеются N-содержащие функциональные группы, которые являются активными центрами адсорбции и катализа. Для сравнения, при использовании в качестве прекурсора ПФС были получены материалы с немного большей удельной поверхностью, но одномодальной системой пор и худшей более чем в тридцать раз проводимостью. Сорбционные и газоразделительные свойства упорядоченного мезопористого углеродного материала, синтезированного с использованием SBA-15 в качестве матрицы и сахарозы как источника углерода, были изучены в [73]. Полученный материал обладает молекулярно-ситовыми свойствами; состоит из гексагонально упакованных углеродных наностержней. Удельная поверхность составляет ~ 1100 м²/г, объем пор 1,30 см³/г, средний размер пор 3,8 нм. Показано, что материал может быть использован для разделения газовых смесей, содержащих CO_2 , в частности, смеси CO_2/CH_4 /воздух.

В заключение можно предположить, что приведенные выше подходы для получения при достаточно низких температурах регулярных периодических структур из прекурсоров, неграфитизируемых даже при температурах выше 2000°C, могут существенно расширить возможности создания композитных мембран нового поколения с углеродными наноструктурами в

качестве поверхностного селективного слоя.

7. Финишная обработка углеродной композитной мембраны

Финишная обработка карбонизованных мембран в случае необходимости может быть проведена пиролизом, активацией (оксидированием) или залечиванием.

Окончательный пиролиз, проводимый в инертной среде без использования активных соединений, позволяет уменьшить размер пор, но эффективность такого процесса представляется невысокой, так как поры необходимых размеров достигаются (должны достигаться!) в ходе проведения основного процесса карбонизации.

Стадия активации, или оксидирования, наоборот, проводится с целью увеличения размера пор и, следовательно, проницаемости карбонизованной мембраны. Процесс заключается в воздействии на мембрану окислительной среды и может проводиться при повышенных температурах в чистом кислороде, в смеси кислорода с другими газами, воздухом или другими окислительными агентами (водяной пар, углекислый газ, оксиды азота и оксиды хлора), а также в растворах кислот (например, азотной и т.д.). Рисунок 3 иллюстрирует изменения микроструктуры, которые произошли в карбонизованной мембране (прекурсор ФФС) после проведения активации мембраны в токе углекислого газа в условиях, аналогичных карбонизации. Режим активации карбонизованных мембран в значительной степени определяется толщиной карбонизованного слоя прекурсора: чем больше его толщина, тем более длительной должна быть стадия или при более высокой температуре она должна проводиться.

Пористая структура карбонизованных мембран может быть улучшена дополнительным модифицированием путем пиролиза углеводородов, в результате чего в порах образуются углеродистые отложения. Например, мембрана, полученная Хаяши (Hayashi) и др. [74] при карбонизации ПИ-пленки на носителе из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, имела проницаемость $24,5 \text{ л/ч}\cdot\text{м}^2\cdot\text{атм}$ для кислорода (селективность разделения $\text{O}_2/\text{N}_2 \sim 10$) и $163 \text{ л/ч}\cdot\text{м}^2\cdot\text{атм}$ для CO_2 (селективность разделения $\text{CO}_2/\text{N}_2 \sim 47$). После модифицирования пор углеродистыми отложениями в результате пиролиза пропилена при 650°C селективность выросла

до 14 и 73, соответственно. Однако, в работе [47] модифицирование нанопористой углеродной мембраны (прекурсор ПФС) с помощью 20-%ной смеси пропилена в гелии при 600°C в течение двух часов не улучшило селективность кислорода относительно азота, а наоборот, ухудшило и селективность, и проницаемость. По-видимому, были заблокированы поры, отвечающие за сепарацию O_2/N_2 .

Таким образом, залечивание пор разложением в них органических соединений позволяет повысить селективность мембраны, однако метод, вероятно, чувствителен к типу карбонизованного покрытия (пористой структуры мембраны) и требует индивидуального подхода в каждом отдельном случае.

Более универсальный подход – использование полимерного залечивающего раствора, например, 2%-ного раствора полидиметилсилоксана в гептане [27], однако он неприемлем при дальнейшем использовании карбонизованной мембраны при высоких температурах. Но эффективен, например, для создания защитного барьера. Так, использование поли-4-метилпентена-1 и аморфных тефлонов фирмы Du Pont AF-1600 (2400) позволило заметно ограничить проницаемость водяного пара и углеводорода без заметного уменьшения проницаемости более быстрого компонента [75]. Метод залечивания 60%-ным раствором ФФС в спирте с дисперсантом с последующей карбонизацией при 700°C в течение 60 минут [76] позволяет увеличить селективность (при уменьшении проницаемости в 10 раз) и сохранить работоспособность мембраны при высокой температуре, однако его все-таки правильней рассматривать не как метод залечивания, а как проведение еще одной ступени карбонизации.

8. Заключение

Метод карбонизации (частичной или полной) полимеров на пористых подложках позволяет создавать новый тип газоселективных углеродных мембран, обладающих, по сравнению с традиционными полимерными более высокой механической прочностью (могут выдерживать большой перепад давлений) и термостабильностью, а в ряде случаев – более высокой химической стойкостью.

Метод также позволяет сохранять высокие

селективные свойства мембранных полимеров, повышая их проницаемость, с одной стороны, регулируемым переводом полимера в более проницаемое карбонизованное состояние, с другой стороны, путем перехода к более тонким селективным слоям, благодаря использованию механически прочной пористой подложки.

В принципе, ассортимент используемых полимерных прекурсоров невелик, что объясняется в том числе и возможностью использования одного и того же исходного полимерного прекурсора для разработки мембран с разной пористой структурой, а, следовательно, имеющих разную селективность для различных смесей газов. Это осуществляется путем регулирования условий проведения карбонизации и финишной термомеханической обработки.

Наиболее широко используемыми полимерными прекурсорами в настоящее время являются фенольные смолы и полиимиды.

Показано, что выбор типа подложки и ее пористой структуры может существенным образом влиять как на тип реализуемого механизма разделения, так и на образование и выход углеродных наноструктур. При карбонизации тех же прекурсоров без подложки такого влияния не наблюдается.

Проведение карбонизации на некоторых типах мезопористых носителей, например, альфа-оксиде алюминия, оксиде кремния, позволяет проводить синтез наноструктур в условиях, существенно более мягких по сравнению с температурой их графитизации или использовать для этого полимеры, неграфитизируемые в обычных условиях без использования катализатора. Используемая подложка также должна характеризоваться как можно более узким распределением пор и минимально возможным средним диаметром пор, и именно дефицит и дороговизна подложек такого качества являются сдерживающим фактором более широкого практического внедрения композитных углеродных мембран.

Перспективы дальнейшего развития углеродных мембран (создания углеродных мембран нового поколения) связаны с возможностью получения из полимерных прекурсоров углеродных покрытий с различной степенью упорядоченности структуры, а также с разработкой методик модификации и подготовки пористой структуры доступных коммерческих подложек.

Синтез углеродных наноструктур в процессе карбонизации полимерных прекурсоров на поверхности подложки с заданными свойствами способен существенным образом усилить селективные (фильтрующие) свойства углеродных мембран не только за счет повышения селективности диффузии, но и за счет изменения адсорбционных свойств поверхности. Такой подход позволяет использовать для карбонизации более широкий набор полимерных прекурсоров, в частности, ароматические полиамидоимиды, которые широко исследуют и применяют для создания композитных полимерных мембран в Институте высокомолекулярных соединений РАН (г. Санкт-Петербург), и проводить процесс карбонизации при более низкой температуре (которая главным образом определяется типом используемого прекурсора).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (номер проекта 06-08-00614 а).

Литература

1. Koresch J.E., Soffer A. The carbon molecular sieve membranes. General properties and the permeability of CH₄/H₂ mixture // Sep. Sci. Technol. 1987. V. 22. P. 973-982.
2. Грибанов А.В., Сазанов Ю.Н. Карбонизация полимеров (обзор) // ЖПХ. 1997. Т. 70. Вып. 6. С. 881-902.
3. Saufi S.M., Ismail A.F. Fabrication of carbon membranes for gas separation - a review // Carbon. 2004. V. 42. P. 241-259.
4. Inagaki M., Radovic L.R. Nanocarbons // Carbon. 2002. V.40. P. 2279-2282.
5. Goto A., Kyotani M., Tsugawa K. et al. Nanostructures of pyrolytic carbon from a polyacetylene thin films. // Carbon. 2003. V. 41. P. 131-138.
6. Gadkaree K.P. Growth of unique carbon nanostructures on ceramic substrates // J. Mater. Sci. Lett. 2002. V. 21. P. 1081-1084.
7. Konno H., Shiba K., Tachikawa H. et al. Nanospace due to the presence of boron and nitrogen in carbon films prepared from polyimide // Synth. Metals. 2002. V.125. P.189-196.
8. Steriotis T.H., Beltsios K., Mitropoulos A.Ch., Kanellopoulos N., Tennison S. R., Wiedenman A., Keiderling U. On the structure of an asymmetric carbon membrane with a novolac resin precursor // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V.64. №12. P. 2323-2345.
9. Fuertes A.B., Centeno T.A. Carbon molecular sieve

- membranes derived from a phenolic resin supported on porous ceramic tubes // 6 Intern. Conference on Inorganic Membranes, Montpellier, France. June 26-30, 2000. Book of Abstracts. P.89
10. Centeno T.A., Fuertes A.B. Supported carbon molecular sieve membranes based on a phenolic resin // J. Membr.Sci. 1999. V.160. P. 201-211.
 11. Centeno T.A., Fuertes A.B. Carbon molecular sieve membranes derived from a phenolic resin supported on porous ceramic tubes // Separ.& Purif. Tech. 2001. V. 25. P. 379-384.
 12. Sevilla M., Fuertes A.B. Catalytic graphitization of templated mesoporous carbons // Carbon. 2006. V. 44. P. 468-474.
 13. Wang Shusen, Zeng Meiyun, Wang Zhizhong. Asymmetric molecular sieve carbon membranes // J. Membr. Sci. 1996. V.109. P. 267-270.
 14. Kita H., Maeda H., Tanaka K., Okamoto K. Carbon molecular sieve membrane prepared from phenolic resin // Chem. Lett. 1997. V. 2. P. 179.
 15. Okamoto K., Yoshino M., Noborio K., Maeda H., Tanaka K., Kita H. Preparation of carbon molecular sieve membranes and their gas separation properties // ACS Symp. Ser. 2000. V. 744. P. 314.
 16. Zhou W., Yoshino M., Kita H., Okamoto K. Carbon molecular sieve membranes derived from phenolic resin with pendant sulfonic acid group // Ind. Eng. Chem. Res. 2001. V. 40. P. 4801.
 17. Wei W., Hu H., You L., Chen G. Preparation of carbon molecular sieve membrane from phenol-formaldehyde Novolac resin // Carbon. 2002. V. 40. P. 445-467.
 18. Lagorsse S., Leite A., Magalhaes F.D. et al. Novel carbon molecular sieve honeycomb membrane module: configuration and membrane characterization // Carbon. 2005. V. 43. P. 809-819.
 19. Амирханов Д.М., Алексеева О.К., Котенко А.А., Челяк М.М., Шапир Б.Л. Синтез углеродных газоразделительных мембран путем карбонизации различных полимерных прекурсоров // 3-ая Международная конференция “Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология”, Москва. 13-15 октября 2004 г. С. 41.
 20. Job N., They A., Pirard R., Arien J. M., Kocon L., Rouzaud J.-N., Beguin F., Pirard J.-P. Carbon aerogels, cryogels and xerogels: Influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials // Carbon. 2005. V. 43. P. 2481-2494.
 21. Mukai S. R., Tamitsuji C., Nishihara H., Tamon H. Preparation of mesoporous carbon gels from an inexpensive combination of phenol and formaldehyde // Carbon. 2005. V. 43. P. 2618-2641.
 22. Jones C.W., Koros W.J. Carbon molecular sieve gas separation membranes I – preparation and characterization based on polyimide precursors // Carbon. 1994. V. 32. P. 1419-1425.
 23. Ohya H., Kudryavtsev V.V., Semenova S.I. Polyimide membranes. Gordon & Breach Publishers and Kodansha, Tokyo, 1996.
 24. Nguyen C., Do D.D., Haraya K., Wang K. The structural characterization of carbon molecular sieve membrane (CMSM) via gas adsorption // J. Membr. Sci. 2003. V. 209. P. 177-182.
 25. Hatori H., Shiraishi M., Nakata H., Yoshitomi S. Carbon molecular sieve films from polyimide // Carbon. 1992. V. 30. P. 719-720.
 26. M. Masaji, S. Hiroyuki, Y. Hiroshi, I. Naostugu, H. Kenji, H. Toshikatu // J. Nat. Inst. Mater. and Chem. Res. 1996. V.4. № 6. P. 223-230.
 27. Petersen J., Matsuda M., Haraya K. Capillary carbon molecular sieve membranes derived from kapton for high temperature gas separation // J. Membr.Sci. 1997. V. 131. P. 85-94.
 28. Inagaki M., Ibuki T., Takeichi T. Carbonization behavior of polyimide films with various chemical structures // J. Appl. Polym. Sci. 1992. V.44. P. 521-525.
 29. Park H.B., Kim Y.K., Lee J.M., Lee S.Y., Lee Y.M. Relationship between chemical structure of aromatic polyimides and gas permeation properties of their carbon molecular sieve membranes // J. Membr. Sci. 2004. V. 229. P.117-127.
 30. Kim Y.K., Park H.B., Lee Y.M. Carbon molecular sieve membranes derived from metal-substituted sulfonated polyimide and their gas separation properties // J. Membr. Sci. 2003. V. 226. P. 145-158.
 31. Yoshino M., Nakamura S., Kita H., Okamoto K., Tanihara N., Kusuki Y. Olefin/paraffin separation performance of carbonized membranes derived from an asymmetric hollow fiber membrane of 6FDA/BPDA-DDBT copolyimide // J. Membr. Sci. 2003. V. 215. P.169-183.
 32. Hayashi J., Mizuta H., Yamamoto M., Kusakabe K., Morooka S.W. Separation of ethane/ethylene and propane/propylene systems with a carbonized BPDA-pp'ODA polyimide membrane // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. V. 35. P. 4176-4181.
 33. Hayashi J., Mizuta H., Yamamoto M., Kusakabe K., Morooka S.W. Effect of oxidation on gas permeation of carbon molecular sieving membranes based on BPDA-pp'ODA polyimide // Ind. Eng. Chem. Res. 1997. V. 36. P. 2134-2140.
 34. Kusakabe K., Yamamoto M., Morooka S. Gas permeation and micropore structure of carbon molecular

- sieving membranes modified by oxidation // *J. Membr.Sci.* 1998. V. 149. P. 59-67.
35. *Yamamoto M., Kusakabe K., Hayashi J.-i., Morooka S.* Carbon molecular sieve membrane formed by oxidative carbonization of a copolyimide film coated on a porous support tube // *J. Membr.Sci.* 1997. V. 133. P. 195-205.
36. *Nishiyama N., Monomose W., Egashira Y. and Ueyama K.* Partially carbonized polyimide membranes with high permeability for air separation // *J. Chem. Eng. of Japan.* 2003. V.36. №5. P. 603-608.
37. *Fuertes A.B., Centeno T.A.* Preparation of supported carbon molecular sieve membrane // *Carbon.* 1999. V. 37. I. 4. P. 679-684.
38. *Fuertes A. B., Nevskaja D. M., Centeno T. A.* Carbon composite membranes from matrimid and kapton polyimide // *Microporous and Mesoporous Materials.* 1999. V. 33. I. 1-3. P. 115-125.
39. *Yudin V.E., Goykhman M.Ya., Balik K., Glogar P., Gubanova G.N., Kudriavtsev V.V.* Carbonization behavior of some polyimide resins reinforced with carbon fibers // *Carbon.* 2000. V. 38. P. 5-12.
40. *Sedigh M.G., Xu L., Tsotsis T., Sahimi M.* Transport and morphological characteristics of polyetherimide-based carbon molecular sieve membranes // *Ind. and Eng. Chem. Res.* 1999. V. 38. P. 3367-3380.
41. *Sedigh M.G., Onstot W.J., Xu L. et al.* Experiments and simulation of transport and separation of gas mixtures in carbon molecular sieve membranes // *J. Phys. Chem.* 1998. V. 102. №44. P. 8580-8589.
42. *Kusakabe K., Gohgi S., Morooka S.* Carbon molecular sieving membranes derived from condensed polynuclear aromatic (COP-NA) resins for gas separation // *Ind. and Eng. Chem. Res.* 1998. V. 37. №11. P. 4262-4266.
43. *Rao M.B., Sircar S.* Performance and pore characterization of nanoporous carbon membranes for gas separation // *J. Membr.Sci.* 1996. V. 110. P. 109-118.
44. *Rao M. B., Anand M.* Passivation carbonaceous adsorptive membranes // *Pat. USA № 5912048.* 1999.
45. *Centeno T.A., Vilas J.L., Fuertes A.B.* Effects of phenolic resin pyrolysis conditions on carbon membrane performance for gas separation // *J. Membr. Sci.* 2004. V.228. P. 45-54.
46. *Fuertes A.B.* Adsorption-selective carbon membrane for gas separation // *J. Membr. Sci.* 2000. V. 177. P. 9.
47. *Acharya M., Foley H.C.* Spray-coating of nanoporous carbon membranes for air separation // *J. Membr.Sci.* 1999. V. 161. P.1-5.
48. *Acharya M., Foley H.C.* Transport in nanoporous carbon membranes: experiments and analysis // *AIChE Journal.* 2000. V. 46. №5. P. 911-922
49. *Dagani Ron.* Carbon membrane eyed for gas separation // *Chem. and Eng. News.* 1999. V. 77. № 38. P. 11
50. *Schindler E., Maier F.* Manufacture of porous carbon membranes // *US patent № 4919860.* 1990.
51. *Soria R.* Overview on industrial membranes // *Catal. Today.* 1995. V. 25. P. 285.
52. *Wang H., Zhang L., Gavalas G.R.* Preparation of supported carbon membranes from furfuryl alcohol by vapor deposition polymerization// *J. Membr. Sci.* 2000. V.177. P. 25-31.
53. *Wang H., Gavalas G.R.* Mesoporous glass films supported on α -Al₂O₃ // *J. Membr. Sci.* 2000. V.176. P. 75-85.
54. *Алексеева О.К., Алексеев С.Ю., Амирханов Д.М., Котенко А.А., Челяк М.М., Шанир Б.Л.* Высокотемпературные каталитические мембранные реакторы для процессов с участием водорода // *Серия. Критические технологии. Мембраны.* 2003. №3 (19). С. 20-31.
55. *Амирханов Д.М. Алексеев С.Ю., Алексеева О.К., Котенко А.А., Челяк М.М., Шанир Б.Л.* Карбонизация и графитизация полимерных покрытий на пористых керамических носителях // 2-ая Международная конференция “Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология”, Москва. 15-17 октября 2003 г. С. 44.
56. *Jiang S., Yan Y., Gavalas G.R.* Temporary carbon barriers in the preparation of H₂-permselective silica membranes // *J. Membr. Sci.* 1995. V. 103. №3. P. 211-218.
57. *Алексеева О.К., Амирханов Д.М., Котенко А.А., Челяк М.М., Шанир Б.Л.* Углеродные мембраны, полученные из полимерных композиций, нанесенных на пористые керамические носители / 9-я межд. конференц. “Водородное материаловедение и химия углеродных материалов” ICHMS’2005. г. Севастополь, Крым, Украина. 5-11.09.2005 г. С.590-591.
58. *Shiflett M.B., Foley H.C.* On the structure of an asymmetric carbon membrane with a novolac resin precursor // *Science.* 1999. V. 285. P. 1902-1905.
59. *Shiflett M.B., Foley H.C.* On the preparation of supported nanoporous carbon membranes // *J. Membr. Sci.* 2000. V.179. P. 275-282.
60. *Kusuki Y., Shimazaki H., Tanihara N. et al.* Gas permeation properties and characterization of asymmetric carbon membranes prepared by pyrolyzing asymmetric polyimide hollow fiber membrane // *J. Membr.Sci.* 1997. V. 134. P. 245-253.
61. *Фиалков А.С.* Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе: Москва, “Аспект пресс”. 1997. С.473.
62. *Suda H., Haraja K.* Gas permeation through micropores of carbon molecular sieve membranes derived

from Kapton polyimide // *J. Phys. Chem.* 1997. V. 101 (B). P. 3988-3994.

63. Шапир Б.Л., Амирханов Д.М., Алексеева О.К., Алексеев С. Ю., Котенко А.А., Челяк М.М. Карбонизация полимерных покрытий на мезопористых керамических трубках с целью получения углеродных газоразделительных мембран // 8-я межд. конференц. “Водородное материаловедение и химия углеродных материалов” ICHMS’2003. г. Судак, Крым, Украина. 14-20.09.2003 г. С.860-861.

64. Алексеева О.К., Амирханов Д.М. Достижения и перспективы в области создания неорганических газоразделительных мембран с углеродным разделительным слоем // *Российский химический журнал (Журнал РХО им. Д.И.Менделеева)*. 2004. Т. 48. №5. С. 82-89.

65. Inagaki M., Kobayashi S., Kojin F., Tanaka N., Morishita T., Tryba B. Pore structure of carbons coated on ceramic particles // *Carbon*. 2004. V. 42. P. 3153-3158.

66. Hatori H., Kobayashi T., Hishiki S. et al. Nano-space structure of carbon from polyimide containing nickel nitrate and their function on catalytic reaction // *Synth. Metals*. 2002. V.125. P. 183-188.

67. Okino F., Kawasaki S., Touhara H. et al. Carbonization and graphitization of polyacetylene films // *Synth. Metals*. 2002. V.125. P. 197-200.

68. Lu A.H., Li W.C., Schmidt W., Kiefer W., Schuth F. Easy synthesis of an ordered mesoporous carbon with a hexagonally packed tubular structure // *Carbon*. 2004. V.42. P. 2939-2948.

69. Jun S., Joo S.H., Ryoo R., Kruk M., Jaroniec M., Liu Z. et al. Synthesis of new, nanoporous carbon with hexagonally ordered mesostructure // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V.122. 10712-3.

70. Joo S.H., Choi S.J., Oh I., Kwak J., Liu Z., Terasaki O. et al. Ordered nanoporous arrays of carbon supporting high dispersions of platinum nanoparticles // *Nature*. 2001. V. 412. P. 169-172.

71. Che S.N., Lund K., Tatsumi T., Iijima S., Joo S.H., Ryoo R. et al. Direct observation of 3D mesoporous structure by scanning electron microscopy (SEM): SBA-15 silica and CMK-5 carbon // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003. V. 42(19). 2182-5.

72. Fuertes A.B., Centeno T.A. Mesoporous carbons with graphitic structures fabricated by using porous silica materials as templates and iron-impregnated polypyrrole as precursor // *J. Mater. Chem.* 2005. V.15. P.1079-1083.

73. Zhou L., Liu X., Li J., Wang N., Wang Z., Zhou Y. Synthesis of ordered mesoporous carbon molecular sieve and its adsorption capacity for H₂, N₂, O₂, CH₄ and CO₂ // *Chem. Phys. Lett.* 2005. V. 413. P. 6-9.

74. Hayashi J.-i., Mizuta H., Yamamoto M. et al. Pore size control of carbonized BDPA-pp’ODA polyimide membrane by chemical vapor deposition of carbon // *J. Membr.Sci.* 1997. V. 124. P. 243-251.

75. Jones C.W., Koros W.J. Carbon composite membranes solution to adverse humidity effects // *Ind. End. Chem. Res.* 1995. V.34. P. 164-167.

76. Liang C., Sha G., Guo S. Carbon membrane for gas separation derived from coal tar pitch // *Carbon*. 1997. V. 37. P. 1391-1397.

СОВРЕМЕННЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ В МЕМБРАННОЙ НАНОФИЛЬТРАЦИИ БИОФАРМПРЕПАРАТОВ

Часть 1. Пути обеспечения биологической безопасности

Е.С. Яворская

ОАО Научно-исследовательский институт медицинских полимеров, Москва

Обзор посвящен проблеме инаktivации и удаления микроорганизмов и прионов из растворов медицинских и биологических препаратов. Основное внимание уделено вопросу эффективности удаления с помощью мембранных нанофильтров особо опасных для человека вирусов (гепатита и иммунодефицита человека) и прионов (возбудителей губчатой энцефалопатии рогатого скота – коровьего бешенства). Сформулирован подход к повышению эффективности мембран. Показано, с какими новыми бактериями приходится иметь дело в борьбе с бактериальными загрязнениями. Рассмотрена современная стратегия обеззараживания биопродуктов.

Ключевые слова: мембранные нанофильтры, бактерии, вирусы, прионы.

Review presents information on the methods of physical and chemical inactivation, removal by nanofiltration of microorganisms and prions from biopharmaceutical products. The main problem is connected with increase membrane viral reduction efficiency up to bacterium reduction standard. A modern specific preventative strategy was shown.

Key words: membrane nanofiltration, bacteria, viruses, prions.

Вопросы биологической безопасности были и будут актуальными для всех продуктов, которые в той или иной мере могут служить питательной средой для микроорганизмов. Не в последнюю очередь это относится к медицинским и биологическим препаратам. При этом, если до 80 годов основное внимание уделялось бактериальной безопасности, то в настоящий момент акцент переместился в сторону вирусов и прионов. Тем не менее и в отношении бактерий появилась информация, заставляющая пересмотреть привычные представления и нормативы.

Инаktivация или удаление бактерий

60-х годах для стерилизации жидкостей применяли мембраны с размером пор 0,45 мкм. Мембраны квалифицировали с помощью тест-культуры *Serratia marcescens*, размером 0,6-1,0 мкм. После того как Bowman обнаружил, что через 0,45 мкм мембрану проникает *Brevundimonas* (*Pseudomonas*) *diminuta* для стерилизующих мембран ввели новый стандарт - 0.2/0.22 мкм, а *Brevundimonas diminuta* в минимальном квалифицирующем уровне 10^7 колоний образующих единиц (КОЕ)/см² мембраны стали использовать в качестве тест-культуры для проверки стерилизующей способности мембран в соответствии с рекомендациями основных регламентирующих

производство лекарств в США документов: Food and drug administration (FDA) и Фармакопеи США.

Впоследствии в микробиологической лаборатории фирмы Pall (США) была обнаружена бактерия, которая заставила по-новому посмотреть на критерии стерилизующей мембраны [1]. Случилось это таким образом. Образец водопроводной воды пропустили через мембрану с размером пор 0,45 мкм. Смешанную популяцию бактерий, прошедших в фильтрат, вырастили на питательной среде и повторно пропустили через 0,45 мкм мембрану. Один из выделенных образцов бактерий представлял особый интерес, т.к. он постоянно проникал через 0,2 мкм мембрану при пропускании суспензии клеток в течение 60-90 минут. Эта мелкая бактерия, хотя и не была полностью классифицирована, но, как оказалось, относится к виду *Pseudomonas* (*Ps.sp*). Она была выделена и успешно культивирована. При этом было показано, что она полностью задерживается 0,1 мкм мембраной. Ряд других исследователей в разное время в 60-х – 90-х годах также обнаружил проникновение разных микроорганизмов через 0,2 мкм мембрану. Оказалось, что в некоторых случаях лекарственные препараты заставляют микроорганизмы «сезжиться». При этом их линейные размеры могут

уменьшаться на 40%. При длительном пребывании в препарате в отсутствие питательной среды микроорганизмы тоже могут «похудеть».

В связи с вышесказанным на рынке появились новые фильтроэлементы, изготовленные на основе мембран с размером пор 0,1 мкм и их широко используют в производстве, особенно в процессах с применением сывороток или сред с культурами тканей, где требуется удаление деформируемых (лишенных жесткой оболочки) бактерий – микоплазм, которые, как было показано, проникают через 0,2 мкм мембраны. Также 0,1 мкм мембраны применяют в процессах, где были обнаружены мелкие микроорганизмы и для большей гарантии стерилизующего эффекта. Но по-прежнему действует старый стандарт FDA и ASTM F 838-83. В отсутствие нового межгосударственного стандарта фирмы вводят свои собственные стандарты. Так, фирма Pall при валидации 0,1 мкм мембраны (на основе поливинилиденфторида или на основе нейлона 66, ковалентно модифицированного положительным Z-потенциалом) использует микроорганизмы микоплазмы *Acholeplasma laidlawii* и рекомендует для повышения надежности процесса фильтрования в качестве стерилизующих использовать фильтроэлементы с 0,1 мкм мембраной, тем более, что современная улучшенная конструкция фильтроэлементов позволяет получать в производстве скорости фильтрования, аналогичные фильтроэлементам предыдущего поколения с 0,2 мкм мембраной.

Фирма Сарториус (Германия) тоже создала на базе традиционно применяемого ею для получения микрофильтров ацетата целлюлозы (характеризующегося низким связыванием белков, что весьма важно в биофармацевтических процессах) мембрану 0,1 мкм и фильтроэлемент Sartobran P 0.1 мкм. Специально для удаления микоплазмы из сывороток животных, культур клеток фирма разработала и производит полиэфирсульфоновую мембрану и патроны Sartopore 2 0,1 мкм, которая в комплекте с мембранным префильтром 0,2 мкм работает в диапазоне pH 1-14 и выдерживает многократные циклы стерилизации паром в линии. Оба фильтроэлемента проходят как микробиологический контроль по задержанию 10^7 КОЕ/см² *Brevundimonas diminuta*, так и по задержанию 10^7 КОЕ/см² микоплазмы *Acholeplasma laidlawii*.

Мембраны с размером пор 0,1 мкм на основе поливинилиденфторида и полиэфирсульфона выпускает и фирма Миллипор (США) и рекомендует использовать их как финишные при стерилизующей фильтрации биопрепаратов.

Инактивация или удаление вирусов

Удаление вирусов из донорской крови и ее препаратов, экстрактов тканей, моноклональных антител, рекомбинантных белков млекопитающих и аналогичной продукции и валидация процесса их удаления - в настоящий момент ключевые элементы в биофармации [2-5]. При этом речь идет в первую очередь о наиболее опасных для человека вирусах (иммунодефицита человека и гепатита В и С) [6]. К сожалению, случаи заражения людей этими вирусами через донорскую кровь и биотехнологические препараты имеют место [7].

Предлагаемые в настоящее время физические методы инактивации вирусов – тепло [8-10], ультрафиолетовое облучение (УФО) [11], радиационное воздействие [12] – к сожалению, используются в ограниченном масштабе, в той мере, в какой удалось найти в используемом энергетическом спектре нишу между разрушающим воздействием на конкретный вирус и неразрушающим воздействием на элементы медицинского препарата или промежуточного продукта.

Так, известно о существовании оборудования, которое позволяет с помощью УФО обеззаразить от вирусов тромбоцитарную массу.

На многих этапах производственного цикла в производстве препаратов крови используется химическая инактивация - обработка растворов белков обеззараживающими вирусами препаратами (например Твином), так называемый метод «растворитель-детергент» [13-15]. Однако этот метод инактивирует только покрытые липидной оболочкой вирусы.

Мембранное сообщество ответило на запрос медиков двумя путями: разработкой фильтров, удаляющих вирусы как по ситовому (нанофильтрация), так и сорбционному механизму.

Удаление вирусов сорбцией

Активный разработчик сорбирующих нанофильтрационных материалов, фирма Кюно, для удаления вирусов разработала серию глубоких фильтров Zeta plus VR, удаляющих вирусы по

ситовому, сорбционному и электростатическому механизму.

Фильтры изготовлены на основе целлюлозы с наполнителем, ковалентно модифицированным положительным Z-потенциалом. Это одноразовые, стерилизуемые «паром в линии» капсулы и патроны, которые проявляют валидируемое снижение титра вирусов.

Основное назначение этих фильтров – предварительная перед мембранами очистка биопрепаратов от вирусов [16]. При этом следует иметь в виду, что в данном случае, ввиду сорбционного и электростатического механизма удаления вирусов, эффективность процесса разделения зависит от многих параметров, например, температуры, pH, и т.п. и поэтому планируя использовать их, следует провести предварительные лабораторные испытания на конкретном препарате в конкретных условиях.

Удаление вирусов с помощью нанофильтрации

Для удаления вирусов из растворов фирма Миллипор создала семейство одноразовых мембран Viresolve и фильтроэлементов на их основе для фильтрования в лабораторном, опытно-промышленном и промышленном масштабе в прямоточном или тангенциальном режиме.

Для работы в прямоточном режиме разработаны 2 фильтра в виде гофрированных патронов (для процессов, требующих использования высоких давлений) и капсул (для работы при меньших давлениях) и одноразовых шприц-насадок для лабораторных исследований. Это фильтры Viresolve NFR и Viresolve NFP.

Фильтр Viresolve NFR (Normal Flow Retrovirus) создан на основе мембран retrovire из полиэфирсульфона и характеризуется крайне низкими значениями связывания белков, благодаря специально для этой цели модифицированной поверхности мембраны [17]. Viresolve NFR удаляет 10^6 бляшкообразующих единиц (БОЕ)/ cm^2 ретровирусов (80-120 nm) сохраняя ~98% белков менее 700 kD. К этому семейству относится вирус иммунодефицита человека, HIV-1 или HIV-2. С ретровирусами млекопитающих связывают также лейкемию, лимфому, саркому, карциному и аутоиммунные заболевания. Основные области применения фильтров – быстрое и полное удаление ретровирусов из растворов ре-

комбинантных белков и препаратов человеческой крови, установка на выходе из биореакторов для снижения риска заражения продукта вирусами, характерными для клеток млекопитающих. Каждый фильтроэлемент Viresolve NFR проходит тест на целостность с использованием воздушной жидкости диффузионного метода, который приведен в соответствие с данными об удалении 10^6 БОЕ/ cm^2 двух моделей вирусов: 78 нм в диаметре бактериофага Ф6, который легко поддается культивированию в виде монодисперсных частиц высокой концентрации, и 80-110 нм в диаметре Xenotropic Murine Leucemia Virus. Способность удалять вирусы (10^6 БОЕ/ cm^2) проверена еще на трех тест-культурах вирусов, включая 70-85 нм Reovirus 3, 70-90 нм Adenovirus 2 и 53 нм PR 772. Показано также 10^7 КОЕ/ cm^2 удаление микоплазмы *Acholeplasma laidlawii* и *Brevundimonas diminuta*. Тест на целостность фильтра и герметичность установки рекомендуется проводить также до и после каждой процедуры нанофильтрации.

Мембрана на основе поливинилиденфторида Viresolve NFP (Normal Flow Parvovirus) удаляет 10^4 БОЕ/ cm^2 парвовирусов, одних из самых мелких (18-26 nm), сохраняя ~98% белков плазмы менее 160 kD. Парвовирусы устойчивы к теплу, детергентам, органическим растворителям и в интервале pH 3-10. У людей парвовирусы связывают с ревматоидными артритом, спонтанными выкидышами, некоторыми типами анемии. Фильтроэлементы изготавливаются в виде капсул и патронов. Чтобы увеличить ресурс Viresolve NFP фильтра индивидуально для него разработан префильтр Viresolve prefilter на основе целлюлозы и неорганического наполнителя. Основная область применения фильтров – быстрое и полное удаление парвовирусов из растворов рекомбинантных и человеческих белков.

Для работы в тангенциальном режиме разработаны 2 фильтра Viresolve 180 и Viresolve 70 в виде кассетных фильтроэлементов на основе мембран из поливинилиденфторида.

Фильтр Viresolve 180 удаляет 10^3 БОЕ/ cm^2 полиовирусов (25-30 nm), сохраняя ~90% белков менее 180 kD. Viresolve 70 удаляет 10^4 БОЕ/ cm^2 полиовирусов, сохраняя ~90% белков менее 70 kD.

Для проверки целостности кассетных нанофильтров разработан и запатентован метод Сог-

test, основанный на вытеснении одной жидкостью другой, несмешиваемой с первой.

Фирма Pall разработала 2 наномембраны (на основе гидрофилизованного поливинилиденфторида) для удаления вирусов в прямоточном режиме и изготовила на их основе гофрированные фильтроэлементы серии VF: патроны и капсулы. Фильтры VF марки DV50 позиционируются как удаляющие 10^6 БОЕ/см² 50 нм вирусов и пропускающие > 95% 300 кД белка. Приемлемые для работы скорости фильтрования и рабочие давления обеспечиваются за счет запатентованной технологии укладки гофров, обеспечивающей более рациональное их размещение в патроне и за счет этого увеличение рабочей площади патрона в 1,5-2 раза с одновременным снижением сопротивления потоку жидкости, возникающему при обычном способе укладки в пространстве, прилегающем к сердечнику. Повысить скорости фильтрования предлагается также путем применения мембранного префильтра, удаляющего частицы менее 0,1 мкм и также изготовленного из поливинилиденфторида.

Фильтры NDZ (на основе положительно заряженного нейлона 66 с размером пор 0,04 мкм) задерживает 10^5 БОЕ/см² вирусов иммунодефицита человека. Фильтры VF марки DV20 позиционируются как удаляющие 10^3 БОЕ/см² 20 нм вирусов и 10^6 БОЕ/см² 50 нм вирусов и пропускающие > 95% 160 кД белка. В качестве тест-культур фирма использует бактериофаги (бактериальные вирусы) PP7 (25 нм, модель парвовируса) и PR772 (53 нм) в 1% растворе бычьего сывороточного альбумина в фосфатном буфере pH 7.4, 20° С. Диффузионный тест проводится при давлении 5,6 кгс/см² и приведен в соответствие с задержанием тест-культур, в качестве смачивающей жидкости используют 30% водный раствор изопропилового спирта или 20% раствор этилового спирта. (Похоже, что фильтр VF марки DV50 близок по эффективности задержания вирусов к фильтру Viresolve NFR фирмы Миллипор). Типичные применения фильтров - очистка биофармацевтических жидкостей, культур тканей, производных плазмы, белковых растворов, культуральных сред, диагностических реактивов, буферов, растворителей.

Фирма Сарториус для удаления вирусов на финишном этапе предлагает использовать мембрану Virosart CPV, которая задерживает

более 10^4 БОЕ/см² парвовирусов и 10^6 БОЕ/см² ретровирусов (аналог Viresolve NFP ?). Данные по задержанию бактериофага PP7 приведены в соответствие с диффузионным тестом. Различными авторами отмечается, что эффективность удаления вирусов с помощью наночистки зависит в значительной мере от параметров процесса фильтрования: концентрации белка, степени очистки вирусного препарата, перепада давления на фильтре, скорости фильтрования и т.п. Так, фирма Миллипор указывает конкретные условия, при которых были получены положительные результаты: апробированные препараты, диапазон давления, температуры, pH.

Итак, производителями мембран декларируется, что наночистка – эффективный метод удаления вирусов из биофармацевтических продуктов. Созданы мембраны, которые задерживают то или иное количество вирусов. Однако, до полного обеспечения процесса обеззараживания растворов биопрепаратов с помощью мембран, по мнению автора, еще далеко.

В отличие от процесса стерилизующей фильтрации по отношению к бактериям, глубоко изученного, имеющего более чем полувековые традиции, где доказан ситовый механизм задержания наименьшего из известных микроорганизмов с вероятностью не менее 99,99999 % при любых условиях фильтрования, для молодого еще процесса наночистки удаление вирусов критерии не выработаны и соответственно не стандартизованы методы получения и очистки тест-вирусов и параметры процесса фильтрования для валидации мембран [18].

Здесь следует подробнее остановиться на терминах, используемых для обозначения эффективности удаления биологических загрязнений.

Европейская фармакопея декларирует для понятия «уровень надежности стерильности» (sterility assurance level (SAL)) значение 10^6 или выше достаточный для бактерий, грибов и дрожжей. Это означает, что не больше, чем 1 микроорганизм может содержаться в 10^6 простерилизованных единицах конечного продукта (флаконах, ампулах).

Однако этот термин не может быть использован для оценки эффективности работы фильтра, т.к. препарат после фильтрования может быть расфасован в различную фасовку, например, от 0,1 мл до 1000 л.

Сегодня чаще всего используется термин reduction value (RV). Так, если исходная нагрузка на фильтр составляет 10^{13} КОЕ/см², а в фильтрате оказалось 10^4 КОЕ/см², то говорят об уровне $RV=10^9$ КОЕ/см², что означает, что вероятность того, что клетки пройдут через 1 см² мембраны составляет 0,0000001 % или, что то же, вероятность того, что задержатся – 99,9999999%.

Удобнее RV выражать в логарифмических единицах, LRV. Тогда, в данном случае $LRV=9$. Если в фильтрате после нагрузки на фильтр не обнаруживается бактерий, перед значением LRV ставится знак >.

Стандарт эффективности стерилизующего фильтрования (по отношению к бактериям) $LRV > 7$ был определен регулирующими органами США как достаточный из практических соображений, хотя на наш взгляд, в данном случае, строже требовать удаления 10^9 КОЕ/см² мембраны, т.к. 1 см² стерилизующей (по отношению к бактериям) мембраны в среднем содержит 10^9 пор и при такой нагрузке будет задействована каждая пора, а не каждая сотая, как требует стандарт.

Т.к. $LRV > 7$ лишь минимальное требование, разработчики показывают в своих данных значения $LRV>9-13$ [19]. Если следовать этой логике, для удаляющей вирусы мембраны, с размером максимальных пор не более 17 nm (размер самого мелкого вируса) исходная нагрузка вирусов на мембрану должна быть существенно выше, чем нагрузка клеток на мембрану, удаляющую бактерии, т.к. количество пор/см² в удаляющей вирусы мембране представляет собой величину порядка 10^{11} . А разработчики предлагают нам мембраны, снижающие титр вируса только в 10^3 раза. Это означает, что в мембране присутствуют поры более размера вируса, и механизм задержания вирусов хотя и ситовой, но сита худые.

Любопытное дополнение к такой точке зрения являют собой результаты, полученные при исследовании механизма задержания мембранным ультрафильтром частиц бактериофага ФХ174 (модели парвовируса ММV) [20]. Оказалось, что в начале процесса фильтрования мембрана более активно задерживает вирусы, чем впоследствии. Авторы показали, что причина такого поведения (аналогичного сорбирующим материалам) заключается в том, что первоначально вирусы задерживаются мелкими порами

специфического к вирусу размера. Со временем доля «проваливающихся» в большие поры вирусов возрастает.

Таким образом, сегодня, удаление вирусов с помощью нанофильтрации носит эмпирический характер и если заявляемая, а значит проверенная работающая максимальная вирусная нагрузка на мембрану не велика (меньше 10^{11} БОЕ/см²) следует иметь ввиду не стерилизующий по отношению к вирусам эффект, а только снижающий титр (концентрацию) вирусов на указанное количество порядков.

Вопрос механизма задержания вирусов мембраной (ситовой или сорбционный) дискутируется (есть аргументы в пользу того, что на наноуровне становятся значимыми взаимодействия между задерживаемыми частицами и поверхностью мембраны). Ответить на этот вопрос можно, создав условия, минимизирующие поверхностное взаимодействие.

Желательно попробовать получить стерилизующую по отношению к конкретному вирусу мембрану, а значит полностью удаляющую данный вирус при любой его нагрузке и в любых условиях, задержание которой основано полностью на ситовом механизме.

Чтобы получить мембрану с размером максимальных пор менее размера этого вируса, надо сначала научиться определять этот максимальный размер пор в нанофильтре и разработать экспресс-метод его оценки применительно к фильтрующим элементам. Во-вторых надо разработать метод получения суспензии одиночных, не ассоциированных ни с кем и ни с чем модельных вирусов, аналогично тому, как это было сделано применительно к бактериям [21].

Предположим, мы получили стерилизующую по отношению к вирусам мембрану. Тогда возникает следующий вопрос - как разделить белки (или другие высокомолекулярные вещества) и вирусы близкого размера. Например, как удалить небольшие вирусы из раствора высокомолекулярного белка (иммуноглобулина G или фактора свертывания VIII?)

Один из предлагаемых сегодня методов – изменение размера одного из них – вируса или белка. В работе [22] удалось снизить в 10^7 раз количество человеческого парвовируса В19 (18-26 nm) с помощью мембраны с размером пор 35 nm, используя свойство этих вирусов агрегировать в

присутствии определенных аминокислот, в данном случае глицина. Аналогичные результаты были получены на человеческом вирусе энцефаломиокардита и парвовирусе свиньи, но используя другие аминокислоты.

В работе [23], используя этот же принцип, отделили человеческий иммуноглобулин от парвовируса В19 и вируса гепатита А с помощью 35 нм мембраны. Для увеличения эффективного размера вирусы переводили в комплекс вирус-антитело.

Т.к. в настоящий момент эффективность каждого отдельного этапа очистки препарата от вирусов не велика, вопрос обеззараживания решают по пути комплексного подхода, с использованием различных известных методов [24]. Так, в работе [25] разработан процесс получения нового препарата – жидкого иммуноглобулина (наногама), включающий 4 вида обеззараживающего воздействия: осаждение по Кону, нанофильтрация, нейтрализация вирусов с помощью антител, обработка растворитель-детергент. В работе [26] - обработка растворитель-детергент, нанофильтрация и анионообменная хроматография, в работе [27] сочетают УФО с нанофильтрацией.

Удаление прионов

Прионы - (возбудители губчатой энцефалопатии рогатого скота – коровьего бешенства) это не бактерии и не вирусы, а нечто другое, что перевернуло существующие представления об инфекционных заболеваниях. Так они названы от PR^Otein INfectious – инфекционный белок.

Это - видоизмененные белки, способные переводить другие белки в «прионную» форму, и воспринимаемые иммунной системой человека как чужеродные и далее переводимые ею в нерастворимую, неработающую форму. Накапливаясь в нервной клетке, эти белки и убивают ее, что в конечном счете приводит к дегенерации центральной нервной системы. Процесс этот является необратимым, хотя и долгоиграющим, с инкубационным периодом 5-30 лет. Есть мнение, что если человек хотя бы раз отведал зараженное прионами мясо, то обречен заболеть болезнью Крейтцфельда-Якоба, человеческим аналогом губчатой энцефалопатии коров. Кроме пищевых продуктов существует потенциальная опасность заразиться от лекарственных препаратов, произ-

веденных из животных, от нестерильных хирургических инструментов, от переливания крови и ее препаратов, т.к. из-за длительного инкубационного периода, донор может быть носителем приона, не проявляя клинических симптомов заболевания. Тем более, что в отличие от бактерий и вирусов, которые инактивируются химически, теплом, УФ и ионизирующим облучением, прионы к этим воздействиям мало чувствительны.

В данный момент единственный, кто смог предложить положительное решение вопроса безопасности переливания донорской крови - разработчик мембран, фирма Палл. По заданию Американского Красного Креста фирма разработала фильтр для использования при получении эритроцитарной массы (основного применяемого в настоящее время препарата из донорской крови), улавливающий одновременно и лейкоциты и прионы, при этом снижая титр прионов в 10^3 раз, содержание лейкоцитов до требуемого уровня и сохраняя в соответствии с нормативами эритроциты [28]. Внедрение фильтра на станциях взятия крови в Европе (основном регионе распространения губчатой энцефалопатии) планируется в 2008 году, по завершении клинических испытаний. Фирма Палл заключила предварительное соглашение с фирмой Фрезениус, лидером в Европе по изготовлению полимерных одноразовых медицинских изделий для службы крови, о совместном внедрении в Европе Системы Leukotrap Affinity Prion Reduction Filter, в которой сочетаются контейнеры для хранения крови и улавливания воздуха и магистрали фирмы Фрезениус и лейкоцитарный фильтр фирмы Палл, удаляющий также прионы.

При этом сначала было показано, что часть прионов (около 40 %) удаляется уже обычным лейкофильтром, выпускаемым фирмой Палл последние десятилетия. Это те прионы, которые уже были «пойманы» лейкоцитами и находились внутри них. Многие страны уже сейчас используют лейкофильтры для снижения риска заражения прионами при гемотрансфузии. Разработка фирмой Leukotrap Affinity Prion Reduction Filter была следующим этапом. Фирма, используя разработки, созданные в процессе разработки лейкофильтра, работает также над методом диагностики коровьего бешенства у живых коров.

Предложенный фирмой Палл метод крайне заинтересовал медиков службы крови еще и

по той причине, что в настоящее время пока не разработан метод диагностики заболевания и у людей, а значит и доноров, хотя над проблемой работает несколько компаний, но очень уж высоки требования по специфичности и чувствительности метода. Тем более, что предложенный фирмой метод помогает решить и этические проблемы, связанные с моральными переживаниями доноров при диагностике заболевания.

Автор не располагает информацией о способе улавливания прионов в лейкофилт্রে фирмы. Известно только, что это некоторая поверхностная модификация фильтрующего материала, но не моноклональные антитела и не лиганды к приону.

Итак, наметился путь к снижению риска заражения прионами при переливании крови. Тем не менее до сих пор многие биологические препараты, такие как моноклональные антитела, терапевтические рекомбинантные белки производят с использованием питательных сред, содержащих сыворотку крупного рогатого скота. Для уменьшения потенциальной опасности попадания приона в препарат фирмы Миллипор и Палл предлагают использовать те же мембраны, которые используются для удаления вирусов. Так, в работе [29] показано, что фильтр Viresolve 180 (Миллипор) снижает более, чем в 10^2 раза концентрацию приона барана в смеси его с иммуноглобулином.

Следует помнить, что для процесса удаления прионов с помощью нанофильтрации действуют те же ограничения, что и для вирусов. Та же низкая эффективность процесса удаления, отсутствие четких представлений о его механизме. Поэтому при решении задачи удаления прионов, также как и вирусов, основной акцент переносится на строгость валидации процесса получения препарата, где надежными методами подтверждается эффективность каждого этапа и качество конечного продукта.

Литература

1. *Blosse P. Boulter E., Sandaram S.* Diminutive bacteria; Implications for sterile filtration. *Pharmaceutical Technology Europe Conference 1998*, v.16, N12, pp. 38-40
2. *H.G. Klein.* Pathogen inactivation technology: cleansing the blood supply. *Journal of Internal Medicine* N 3, March 2005, pp. 224-237
3. *Andrea Buchacher, Dr. *, Gьnter Iberer.* Purification of intravenous immunoglobulin G from human plasma - aspects of yield and virus safety. *Biotechnology Journal* v.1, N2, pp. 148-163
4. *Horowitz B., Minor P., Morgenthaler JJ., Burnouf T., McIntoch R., Padilla A., Trorpe r., van Aken WG.* WHO Expert Committee on Biological Standardization. *World Health Organ Tech Rep Ser.*, 2004, N924, pp. 1-232
5. *T. Burnouf, M. Radosevich, M. El-Ekiaby, S. Satoh, T. Sato, S. N. Amin, G. F. Savidge, H. A. Goubran.* Nanofiltration of single plasma donations: feasibility study. *Vox Sanguinis* 2003, v. 84, N2, p.111
6. *T. Burnouf and M. Radosevich,* Nanofiltration of plasma-derived biopharmaceutical products, *Haemophilia*, 2003, v. 9 N1, pp. 24
7. *Б. Эватт; Г. Остин и Г. Леон, А.Руис-Саэс, Н. Де Бош.* Определение долгосрочного риска заражения ВИЧ при переливании криопреципитата. *Всемирная федерация гемофилии. Серия монографий.* 1999, №20
8. *Yunoki M., Urayama T., Tsujikawa M., Sasaki Y., Abe S., Takeshi K., Ikuta K.* Inactivation of parvovirus B19 by liquid heating incorporated in the manufacturing process of human intravenous immunoglobulin preparations. *British journal of haematology*, 2005, v.128,N3 pp. 401-404
9. *H.A. Goubran, T. Burnouf & M. Radosevich.* Virucidal heat-treatment of single plasma units: a potential approach for developing countries. *Haemophilia* 2000, v.6, N6, pp. 597
10. *Burnouf-Radosevich M., Burnouf T., Huart JJ.* A pasteurized therapeutic plasma. *Infusion Transfusionsmed.* 1992, v.19 N2 pp. 91-4
11. *Miriam E.R. Darnell and Deborah R. Taylor.* Evaluation of inactivation methods for severe acute respiratory syndrome coronavirus in noncellular blood products. *Transfusion*, 2006 v. 46 N 10 pp. 1770
12. Разработка технологии обеззараживания плазмы донорской крови от особо опасных вирусных инфекций. *Институт биотехнологии НТЦ «Лекбиотех».* Проект Конкурса Русских Инноваций. 2005
13. *M. Burnouf-Radosevich; T. Burnouf.* A therapeutic, highly purified factor XI concentrate from human plasma. *Transfusion* 1992, v.32, N9, pp. 861
14. *T. Burnouf, H. A. Goubran, M. Radosevich, M. A. Sayed, G. Gorgy & M. El-Ekiaby.* A minipool process for solvent-detergent treatment of cryoprecipitate at blood centres using a disposable bag system. *Vox Sanguinis*, 2006, v. 91, N1, pp. 56
15. *Seitz H, Blumel J., Schmidt I., Willkommen H., Lower J.* Comparable virus inactivation by bovine or vegetable derived Tween 80 during solvent/detergent treatment. *Biologicals* 2002, v.30 N3 pp.197-205

16. Barbara Tipton, Jeri Ann Boose, William Larsen, Joanne Beck, and Thomas O'Brien. Retrovirus and Parvovirus Clearance from an Affinity Column Product Using Adsorptive Depth Filtration. *BioProcess International* 2005, v.3, N10 pp. 39-43
17. Brough H., Antoniou C., Carter G., Jakubik J., Xu Y., Lutz H. Performance of a novel Viresolve NFR virus filter. *Biotechnol Prog.*, 2002, v. 18, N4, pp. 782
18. Mark Cabatingan. Impact of Virus Stock Quality on Virus Filter Validation. A Case Study. *BioProcess International* 2005, v.3, N10 pp. 39-43
19. Shengjiang Liu, Mark Carroll, Raquel Iverson, Christine Valera, Joann Vennari, Kimberly Turco, Robert Piper, Robert Kiss, and Herbert Lutz. Development and Qualification of a Novel Virus Removal Filter for Cell Culture Applications. *Biotechnol. Prog.*, 2000, v.16, N3, pp. 425 -434
20. Bolton G. Cabatingan M., Rubino M., Lute S., Brorson K., Bailey M. Normal-flow virus filtration: detection and assessment of the endpoint in bioprocessing. *Biotechnol. Appl. Biochem.* 2005, v.42, N2, pp. 133-142
21. Кивман Г.Я., Афанасьева В.П., Снегирева Н.С., Яворская Е.С. «Способ приготовления тест-культуры для микробиологического испытания стерилизующей способности фильтров». Авторское Свидетельство СССР №1169988, 1985
22. T. Yokoyama, K. Murai, T. Murozuka, A. Wakisaka, M. Tanifuji, N. Fujii T. Tomono. Removal of small non-enveloped viruses by nanofiltration. *Vox Sanguinis* 2004 V. 86 N4, pp.225
23. Thomas R. Kreil, Andreas Wieser, Andreas Berthing, Martin Spruth, Christian Medek, Gerhard Pülsler, Theodor Gaida, Thomas Hömmerle, Wolfgang Teschner, Hans Peter Schwarz, and P. Noel Barrett. Removal of small nonenveloped viruses by antibody-enhanced nanofiltration during the manufacture of plasma derivatives.//*Transfusion* 2006 V 46 N7 pp. 1143
24. T. Burnouf, M. Radosevich. Reducing the risk of infection from plasma products: specific preventative strategies. *Blood rev.* 2000, v.14 pp. 94-110
25. F. G. Terpstra, J. Parkkinen, H. Tulu, A. H. L. Koenderman, H. G. J. ter Hart, L. von Bonsdorff, E. Tüymö & F. A. C. van Engelenburg. Viral safety of Nanogam®, a new 15 nm-filtered liquid immunoglobulin product. *Vox Sanguinis.* 2006, v. 90, N1, pp. 21
26. Hepatitis B Immune Globulin (Human) HepaGam B™ Solvent/Detergent Treated and Filtered. RX List. The internet drug index. Distributed by: Cangene Corporation Winnipeg, Canada R3T 5Y3
27. Gail Dutton. Combining Tried and True Methods with New and Emerging Technologies. *Drug discovery Channel: Article.* 2005, v.25, N7, pp.1
28. Pall Corporation. Removal of exogenous (spiked) and endogenous prion infectivity from red cells with a new prototype of leukoreduction filter. *Transfusion* 2005, v.45, N12, pp. 1839-1844
29. Robert W. Van Holten, Stephen Autenrieth, Jeri Ann Boose, W.-T. Hsieh, and Sherri Dolan. Removal of prion challenge from an immune globulin preparation by use of a size-exclusion filter. *Transfusion* 2002, v.42, N8, pp. 999

ПРОТОН-ЭЛЕКТРОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И СТРУКТУРА КОМПОЗИТНЫХ МЕМБРАН МФ-4СК, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИАНИЛИНОМ ИЛИ ПЛАТИНОЙ

Н.П. Березина¹, А.А.-Р. Кубайси¹, И.А. Стенина², Р.В. Смолка¹, С.В. Тимофеев³

¹Кубанский государственный университет, e-mail: berezina@chem.kubsu.ru

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

³ОАО «Пластполимер», Санкт-Петербург

В данной работе выполнено сравнительное исследование проводимости нанокompозитных мембран на основе МФ-4СК, полученных методом химического темплатного синтеза при введении в перфторированную мембрану электрон-проводящих компонентов – полианилина (ПАН/МФ-4СК) или дисперсии платины (Pt/МФ-4СК). Установлено, что в растворах кислоты проводимость полученных композитов имеет близкие значения и определяется морфологическими свойствами темплатной матрицы. Исследования композитных мембран с полианилином и платиной методом сканирующей электронной микроскопии показали, что модифицирующие компоненты не образуют сплошной фазы. С увеличением времени синтеза для мембран ПАН/МФ-4СК, наблюдается переход от фибриллярного к гранулярному типу морфологии.

Ключевые слова: перфторированная мембрана, полианилин, платина, электропроводность, морфология поверхности

A comparative study of nanocomposites based on perfluorinated membranes (MF-4SC) produced by chemical template synthesis has been carried out. Electron conductors—polyaniline or platinum dispersion—were used as modifying components. It was established that conducting properties of the abovementioned composites (PAni/MF-4SC and Pt/MF-4SC) in acid solutions have close values and depend on morphological properties of the template matrix. Investigations of the composite membrane morphology by SEM technique have demonstrated that modifying components do not form a continuous phase. In case of PAni/MF-4SC membranes the transition from fibrous to grainy structure type with increase of polymerization time has been observed.

Key words: perfluorinated membrane, polyaniline, platinum, conductivity, surface morphology

Введение

Композитные мембранные материалы на основе перфторированных сульфокатионитовых полимеров и полианилина являются перспективными для применения в топливных элементах, в электрокаталитических и мембранных процессах, а также для изготовления различных сенсорных устройств. Из литературных данных известно, что проводимость композитных мембран, получаемых методом темплатного синтеза полианилина в Нафийон или в МФ-4СК, существенно зависит от параметров синтеза и степени окисления ароматической цепи, и вопрос о подборе оптимальных условий изготовления мембран с высокой проводимостью остается открытым. В работе [1] были исследованы концентрационные зависимости композитных и базовых мембран в солевых и кислых средах. Показано, что при малой степени насыщения мембран полианилином, равной 0,25,

проводящие свойства в растворе H_2SO_4 остаются на уровне протонной проводимости исходной мембраны.

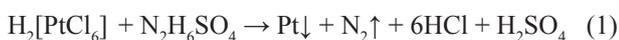
В данной работе выполнено сравнительное изучение проводимости композитов с полианилином (ПАН/МФ-4СК) и мембран, полученных путем введения дисперсий металлической платины в матрицу перфторированной мембраны (Pt/МФ-4СК). Поскольку электронная проводимость полианилина зависит от условий формирования проводящих нанофибрилл и содержания хинониминных фрагментов [2, 3], пути переноса заряда зависят от многих факторов. Введение дисперсии платины в структурные полости кластерной мембраны позволит выявить морфологические особенности в распределении электрон-проводящего компонента. В задачу работы входило также изучение возможности моделирования структурно-неоднородной среды композитного материала.

Объекты исследования и методики эксперимента

В работе была исследована перфторированная сульфокатионитовая мембрана МФ-4СК (партия 56), изготовленная в ОАО «Пластполимер» (Санкт-Петербург). Физико-химические характеристики протонной формы данной партии мембран после окислительно-термической предподготовки приведены в работах [1, 4]. В ходе эксперимента были использованы следующие реактивы: дважды перегнаный анилин, H_2SO_4 и HCl (о.с.ч.), $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$, $N_2H_6SO_4$ (х.ч.).

Темплатный синтез полианилина в матрице МФ-4СК проводился в смешанном растворе мономера (0,01 М анилина в 0,5 М H_2SO_4) и инициатора процесса полимеризации ($FeCl_3$ в 0,5 М H_2SO_4) [4]. Образцы мембран после предварительного насыщения мономером помещались в чашки Петри, наполненные полимеризующими растворами. Таким образом, в зависимости от предподготовки образца и времени синтеза, были получены композиты с различной интенсивностью окрашивания от светло-голубого до изумрудно-зелёного. Увеличение времени синтеза до 24 часов приводит к получению непрозрачных плёнок чёрного цвета.

Темплатный синтез платины в матрице МФ-4СК проводился в двухкамерной ячейке методом встречной диффузии. Вертикально закреплённая мембрана помещалась между растворами 0,01 М гексахлорплатиновой кислоты $H_2[PtCl_6]$ и 0,01 М сульфата гидрозония $N_2H_6SO_4$ (восстановителя) на 24 часа. Образование металлической платины протекало по реакции:



После химического синтеза поверхность мембран, контактирующая с раствором $H_2[PtCl_6]$, имела характерный металлический блеск.

Удельная электропроводность мембран была найдена по данным электросопротивления образцов как активной части импеданса на частоте переменного тока 200 кГц с использованием ртутно-контактного метода. Толщина образцов мембран измерялась микрометром типа МК с погрешностью не более 3%. Для исследования морфологии полученных образцов композитных мембран применялся сканирующий электрон-

ный микроскоп марки Supra 50 VP (LEO, Германия, 2003)¹. Исследование проводилось методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), т.е. изображение получалось во вторичных электронах. Анализ элементного состава образцов производился с помощью системы локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСМА) марки INCA Energy+ (Oxford Instruments, UK), которой оснащен электронный микроскоп.

Результаты и обсуждение

Влияние времени синтеза на электропроводность композитных мембран в растворах H_2SO_4

Для того чтобы исследовать зависимость проводящих свойств композитных мембран от времени синтеза полианилина, были проведены эксперименты по модифицированию образцов мембран в течение разного времени: 5, 10 и 24 часов. Время полимеризации анилина отсчитывалось от момента введения инициатора полимеризации в раствор мономера. После добавления инициатора изменялся цвет мембран, таким образом, что после 5 и 10 часов мембраны имели разную интенсивность зеленой окраски (полианилин в форме эмеральдина), а после 24 часов приобретали черную окраску, за счёт присутствия переоxygenной формы полимера (пернигранилина) [5]. Переходы окраски, зависящие от времени контакта мембраны с полимеризующей смесью и рН равновесного раствора, соответствуют разным степеням окисления образующегося полианилина (рис. 1).

После того, как образцы были извлечены из растворов, они были отмыты водой, и помещены в растворы серной кислоты с переменной концентрацией: от 0,025 М до 0,125 М. После установления равновесия ртутно-контактным методом измерялось сопротивление мембран, и рассчитывались значения удельной электропроводности κ_m , с учетом толщины образцов:

$$\kappa_m = \frac{\delta}{R \cdot S} \quad (2)$$

где δ – толщина мембраны, см;

R – сопротивление, измеряемое с помощью измерителя импеданса TESLA BM-507 на частоте 200 кГц, Ом;

1 Микроскопическое исследование мембран было проведено в Московском Государственном Университете им. М.В. Ломоносова

S – площадь мембраны, соприкасающейся с ртутью ($S = 0,785 \text{ см}^2$).

На *рисунке 2а* представлены концентрационные зависимости электропроводности мембран МФ-4СК, ПАН/МФ-4СК и Pt/МФ-4СК в растворах H_2SO_4 , а также зависимости электропроводности чистого раствора серной кислоты в том же интервале концентраций. Из рисунка видно, что электропроводность композитов практически не зависит от времени полимеризации образцов, но изменяется с изменением концентрации серной кислоты. Близкие значения электропроводности и одинаковый характер зависимости получены для металлокомпозиата на основе МФ-4СК и дисперсии платины.

Как известно, металлы обладают электронной проводимостью ($10^6\text{-}10^8 \text{ См/м}$), и получение их дисперсий в наноразмерных структурных полостях МФ-4СК может дать информацию о смешанной проводимости композитов. Можно было предположить, что модифицирование мембран МФ-4СК электропроводящими частицами платины позволит получить композит с более высокой электропроводностью, чем в случае модифицирования полианилином. Как видно из *рисунка 2а*, существенного повышения электропроводности для металлокомпозиата не наблюдается. С учетом ошибок эксперимента можно сказать, что концентрацион-

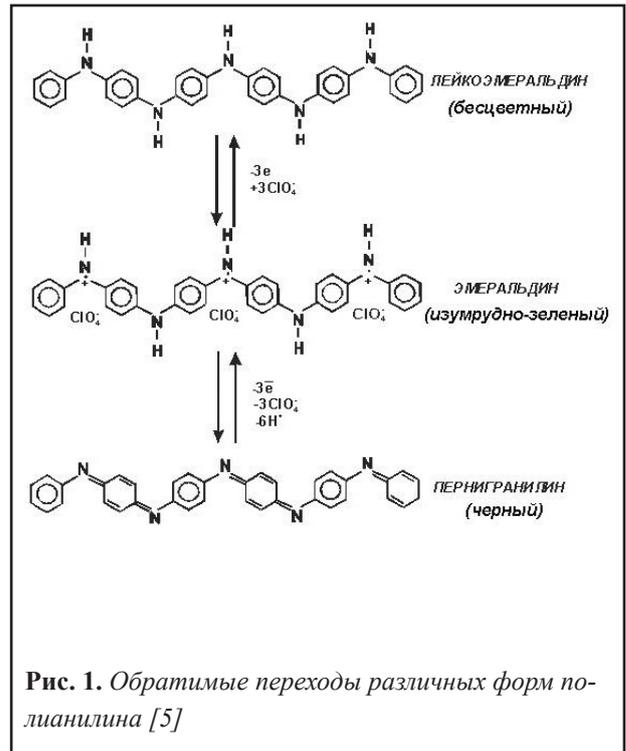


Рис. 1. Обратимые переходы различных форм полианилина [5]

ная зависимость для мембраны Pt/МФ-4СК после 24 часов синтеза находится в диапазоне изменения электропроводности композитов ПАН/МФ-4СК, полученных при времени синтеза от 5 до 24 часов.

Представляло интерес использовать полученные концентрационные зависимости для

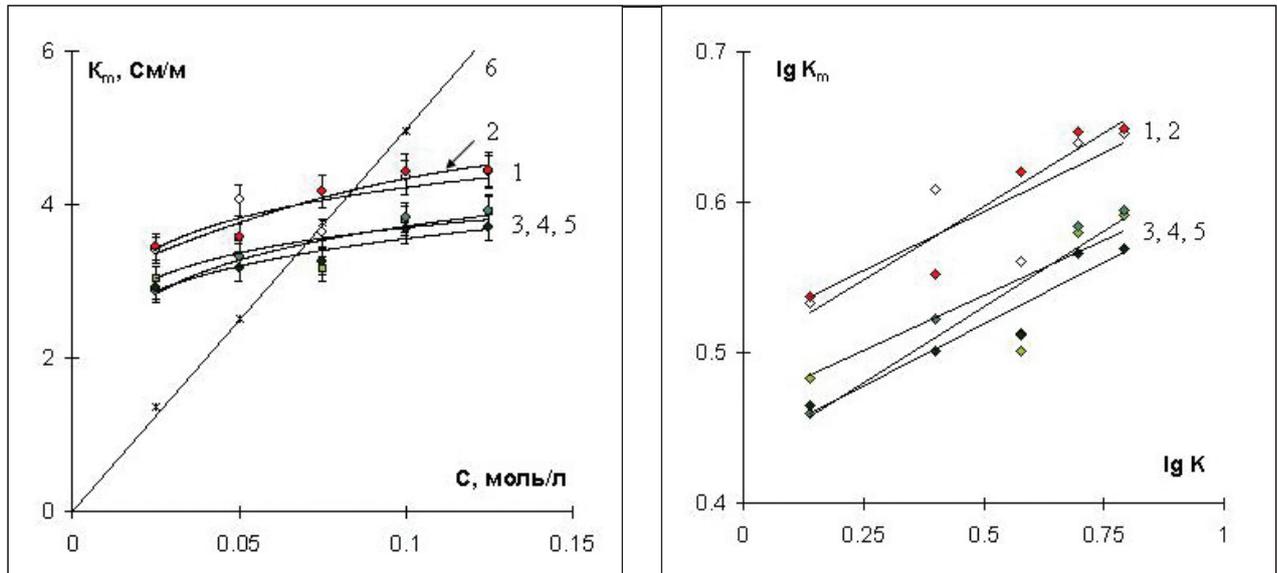


Рис. 2. Концентрационные зависимости удельной электропроводности мембран МФ-4СК, ПАН/МФ-4СК и Pt/МФ-4СК в растворе H_2SO_4 в стандартных (а) и билогарифмических координатах (б): 1 – МФ-4СК; 2 – Pt/МФ-4СК; 2, 3, 4 – ПАН/МФ-4СК после 5, 10 и 24 часов синтеза соответственно; 6 – равновесный раствор H_2SO_4 .

определения параметров микрогетерогенной модели, которая хорошо разработана для ионообменных мембранных материалов [6, 7]. На рисунке 3 приведено схематическое изображение композитной мембраны, в которой можно выделить несколько фрагментов структуры. Их можно объединить в 2 проводящие фазы (псевдофазы) с разным механизмом переноса зарядов. Псевдофаза I скомбинирована из полимерного каркаса водно-кластерной фазы (фиксированные заряды $-\text{SO}_3^-$ и противоионы). В эту же фазу условно включен электронный проводник – полианилин, или частицы платины. Механизм переноса заряда в этой фазе является смешанным, т.е. протон-электронным. Псевдофаза II – это включения внутреннего равновесного

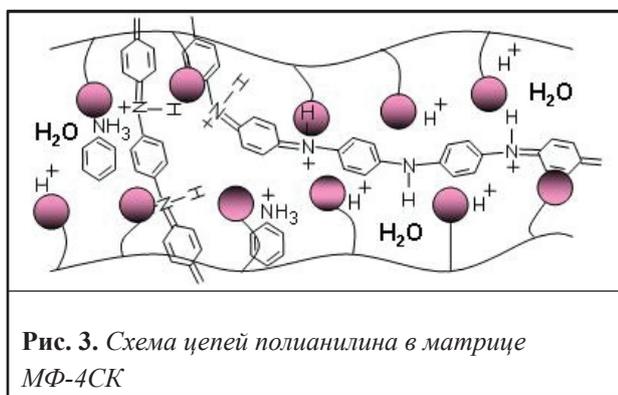


Рис. 3. Схема цепей полианилина в матрице МФ-4СК

раствора электролита, в котором ток переносится катионами и анионами (биполярная проводимость). Таким образом, к данной системе формально можно применить модельный подход, который позволяет выразить результирующую электропроводность смешанного типа уравнением:

$$\kappa_m = \bar{\kappa}^{f_1} \cdot \kappa^{f_2} \quad (3)$$

где κ_m , $\bar{\kappa}$, κ – электропроводность мембраны, кластерной и межкластерной фаз соответственно; f_1, f_2 – объемные доли кластерной и межкластерной фазы соответственно; α – параметр пространственной ориентации проводящих фаз по отношению к направлению электрического тока, который в этой системе стремится к 0 и отражает хаотическое распределение проводящих фаз. В соответствии с этим подходом можно определить электропроводность первой фазы ($\kappa_{\text{изо}}$) и рассчитать объемную долю включений раствора (параметр f_2). Параметр f_2 рассчитывается путем обработки концентрационной зависимости удельной электропроводности мемб-

раны в билогарифмических координатах (рис. 2б):

$$f_2 = \frac{d \lg \kappa_m}{d \lg \kappa} \quad (4)$$

Координаты точек изоэлектропроводности ($\kappa_{\text{изо}}$ и $C_{\text{изо}}$) получены графическим методом, как точки пересечения электропроводности мембран и электропроводности раствора (рис. 2а). В таблице 1 приведены результаты расчётов транспортно-структурных параметров для исходной и композитных мембран.

На рисунке 4 приведены зависимости параметров $\kappa_{\text{изо}}$ и f_2 в безразмерном виде (X/X_0) от времени синтеза полианилина в мембране. Отношение X/X_0 представляет собой значение параметров композитов (X), отнесенное к значению параметров исходной мембраны в протонной форме (X_0). Как видно из рисунка, значение $\kappa_{\text{изо}}$ несколько уменьшается при увеличении времени синтеза, а параметр f_2 – увеличивается на 7%. На этом же рисунке приведены безразмерные значения X/X_0 для композитов, модифицированных платиной. В этом случае мембрана имеет практически то же самое значение параметра $\kappa_{\text{изо}}$, что исходная, но параметр f_2 возрастает на 25%. Согласно модели, увеличение объёмной доли свободного раствора в мембране указывает на расширение структурных полостей материалов, заполненных равновесным раствором. Хотя наблюдаемые эффекты не очень значительны, можно заключить, что твердые частицы металлической платины оказывают расклинивающее действие на полимерные звенья базовой мембраны. Ароматические цепи полианилина не оказывают существенно-го влияния на параметр f_2 , что можно объяснить их эластичностью и наноразмерным масштабом включений.

В работе [6] была исследована зависимость удельной электропроводности композитных мембран ПАН/МФ-4СК в растворе 0,25 М H_2SO_4 от времени синтеза полианилина в мембране для одного и того же образца. Синтез проводился в условиях последовательного выдерживания плёнки МФ-4СК в полимеризующих растворах и приведения в равновесие с раствором H_2SO_4 , затем процедура синтеза и приведения в равновесие повторялась до достижения суммарного времени контакта с полимеризующими растворами, равного 26 часам. На рисунке 5

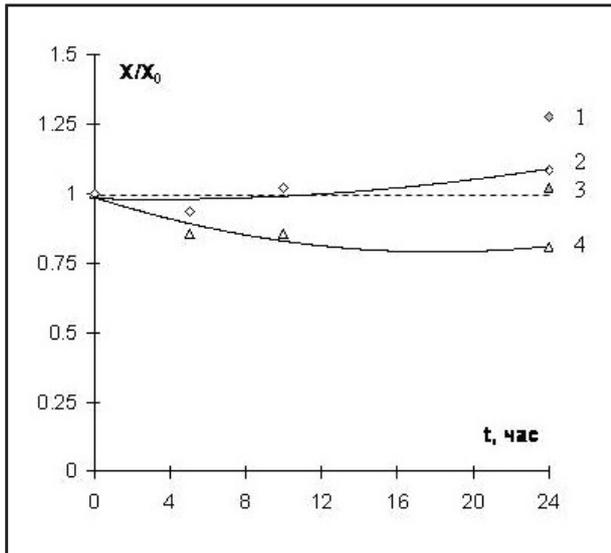


Рис. 4. Зависимость безразмерных значений параметров $\kappa_{\text{изо}}$ и f_2 (X/X_0) в растворе H_2SO_4 от времени синтеза композитов: 1 – $f_2(\text{Pt/МФ-4СК})/f_2(\text{МФ-4СК})$; 2 – $f_2(\text{ПАН/МФ-4СК})/f_2(\text{МФ-4СК})$; 3 – $\kappa_{\text{изо}}(\text{Pt/МФ-4СК})/\kappa_{\text{изо}}(\text{МФ-4СК})$; 4 – $\kappa_{\text{изо}}(\text{ПАН/МФ-4СК})/\kappa_{\text{изо}}(\text{МФ-4СК})$.

представлена зависимость электропроводности образцов ПАН/МФ-4СК от времени синтеза в безразмерном виде, как отношение удельных электропроводностей композитов (κ_m) к удельным электропроводностям протонной формы базовой мембраны (κ_{m0}), полученная в 0,125 М растворе H_2SO_4 . Для сопоставления на этом же рисунке приведены значения электропроводности в зависимости от времени синтеза, полученные в работе [6] для композитных пленок в 0,25 М растворе H_2SO_4 . Видно, что измеряемые значения электропроводности характеризуются некоторым разбросом, выходящим за пределы ошибки эксперимента. Это может указывать на структурную неустойчивость образующихся цепей полианилина в темплатной матрице. При этом значение электропроводности находятся в среднем на уровне, сравнимом с электропровод-

ностью исходной протонной формы мембран. Эти результаты объясняются специфичностью воздействия электрон-проводящих компонентов как на морфологию, так и на транспорт ионов в композитной мембране.

Исследование морфологии композитных мембран ПАН/МФ-4СК и Pt/МФ-4СК

Результаты исследования проводящих свойств композитов были дополнены исследованиями морфологии их поверхности и срезов. На *рисунке 6* приведены микрофотографии поверхности исследу-

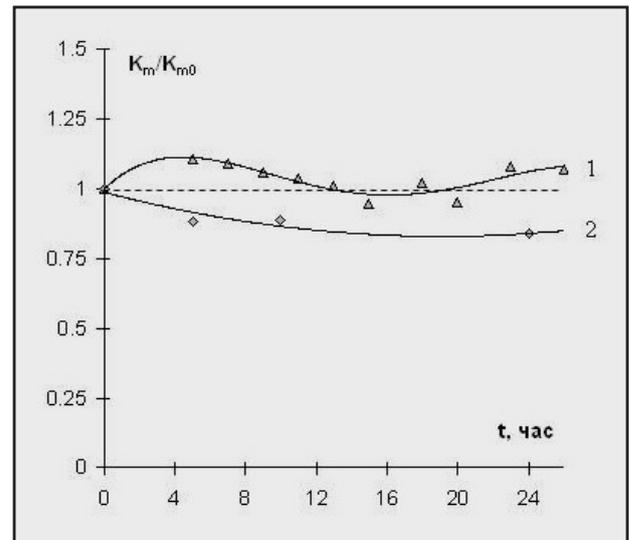


Рис. 5. Зависимость отношений удельных электропроводностей $\kappa_m(\text{ПАН/МФ-4СК})/\kappa_m(\text{МФ-4СК})$ в растворах 0,25 М H_2SO_4 (1) и 0,125 М H_2SO_4 (2) от времени синтеза композитов.

дованных композитов, полученные методом сканирующей электронной микроскопии. Как видно из микрофотографий, поверхность композитов различается в зависимости от модифицирующей добавки. Поверхность плёнки ПАН/МФ-4СК остаётся гладкой (*рис.6а*), и на ней наблюдаются проросший осадок полимера в виде отдельных холмиков (светлых пятен). В случае дисперсии платины (*рис.6б*),

Табл. 1. Параметры $\kappa_{\text{изо}}$ и f_2 мембран МФ-4СК, ПАН/МФ-4СК и Pt/МФ-4СК

Параметр	Время синтеза электрон-проводящего компонента, час				
	0	ПАН, 5	ПАН, 10	ПАН, 24	Pt, 24
$\kappa_{\text{изо}}, \text{См/м}$	4,09	3,50	3,49	3,30	4,12
f_2	0,16	0,15	0,16	0,17	0,20

видны области агрегирования металлических частиц, разделенные промежуточными зонами. Появление нового структурного компонента наблюдается как на поверхности, так и в объеме мембраны. Так, анализ элементного состава для образца платинированной мембраны показал, что включения металлической платины обнаруживаются по всей толщине плёнки (рис. 7а, б). Ее содержание выше со стороны, обращённой к раствору хлорплатиновой кислоты при синтезе в ячейке, и колеблется в пределах 0.8-1.4% от массы образца.

На рисунках 8а-г приведены микрофотографии срезов, также полученные методом сканирующей электронной микроскопии для немодифицированной мембраны МФ-4СК и композитных мембран после 5, 10 и 24 часов синтеза полианилина. Видно, что визуально гомогенная мембрана после модифицирования содержит включения фибрилл полианилина, и с увеличением времени синтеза фибриллярная структура ПАН/МФ-4СК переходит в гранулярную. При этом следует отметить, что эти полимерные фрагменты не образуют сплошной фазы. Полученные результаты подтверждают данные работы [8], в которой обсуждалось влияние условий электрохимического синтеза плёнок «чистого» полианилина на структуру, морфологию и проводящие свойства образующегося полимера.

Значительные изменения в морфологии композитных плёнок, подтверждающие образование новых структурных элементов в матрице МФ-4СК сопровождаются несущественными изменениями проводящих свойств получаемых композитов. Причина, по которой не удается достичь синергетического эффекта в проводимости композитов с полианилином, может заключаться в нескольких

морфологических факторах: присутствие олигомеров и продуктов деструкции полимера в мембране, эффекты конфигурационного взаимодействия цепей полианилина с сегментами перфторированной матрицы, блокирующие пути транспорта зарядов. Количество делокализованных электронов в структуре полианилина и их перенос по цепи сопряженных связей зависит не только от стерических факторов, но и от степени окисления полимерной цепи. Авторами [9] введено понятие о редокс-гетерогенности ароматических цепей полианилина, обусловленной различной степенью окисленности полианилиновых цепей и формирующей блочную структуру полимера внутри другого полимера [10]. Изменение цвета образцов с увеличением времени полимеризации указывает на изменение степени окисления цепей полианилина, которые переходят из формы эмеральдина (изумрудно-зеленый цвет) к форме пернигранилина (черный цвет). По-видимому, при этих переходах, сопровождаемых также изменением морфологии поверхности (рис. 8б-г) устанавливается стабильное значение смешанной проводимости композитной пленки, которая существенно отличается от протонной проводимости базовой мембраны. При этом базовая мембрана МФ-4СК является своеобразным нанореактором с протонной проводимостью, в котором формируются электронпроводящие цепи полианилина. Аналогичную картину можно представить в случае, когда в качестве модифицирующей добавки используется платина. На рисунке 9 демонстрируются предполагаемые наноразмерные структуры, которые формируются при малых степенях насыщения в дисперсных металлополимерных системах [11]. В композите монокристаллические кластеры металла

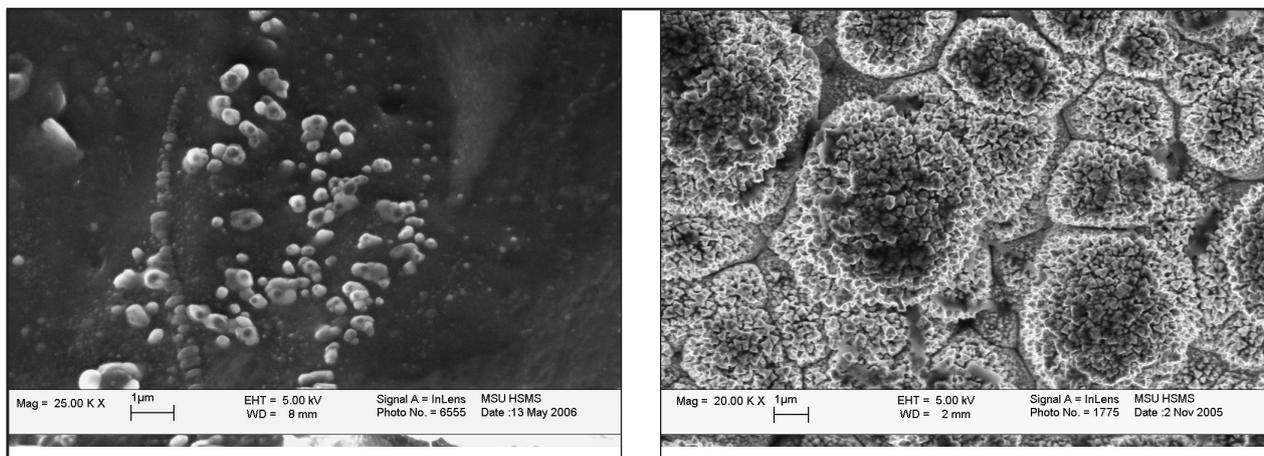


Рис. 6. Электронно-микроскопические снимки поверхности композитных мембран ПАН/МФ-4СК после 5-ти часов синтеза (а) и Pt/МФ-4СК (б)

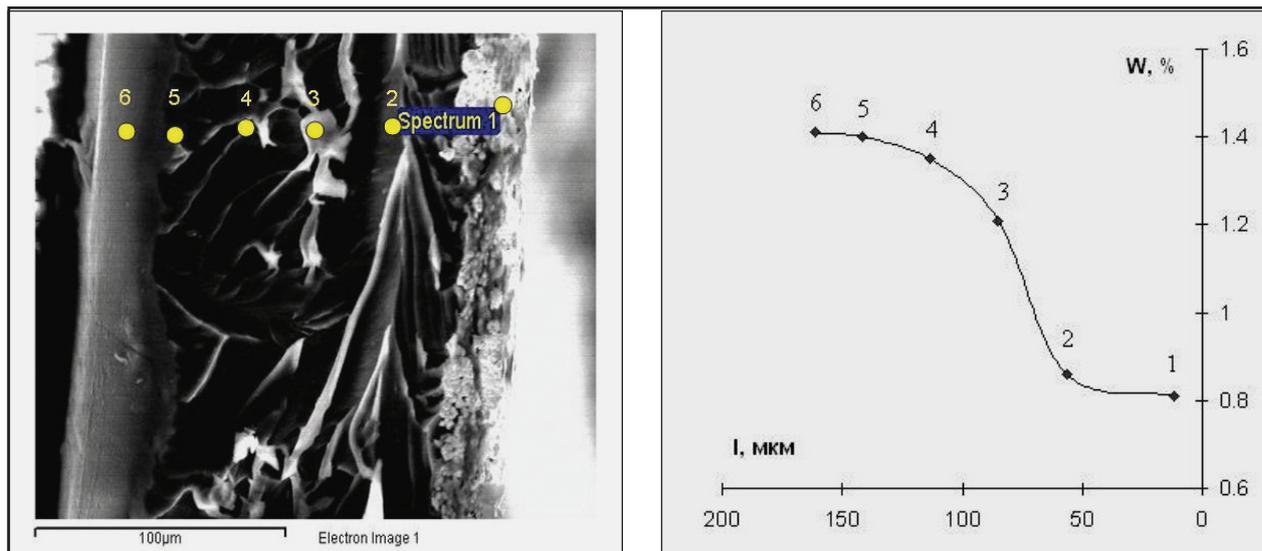


Рис. 7. а – Электронно-микроскопический снимок поперечного среза композитной мембраны Pt/МФ-4СК; б - распределение платины по толщине образца (в массовых %)

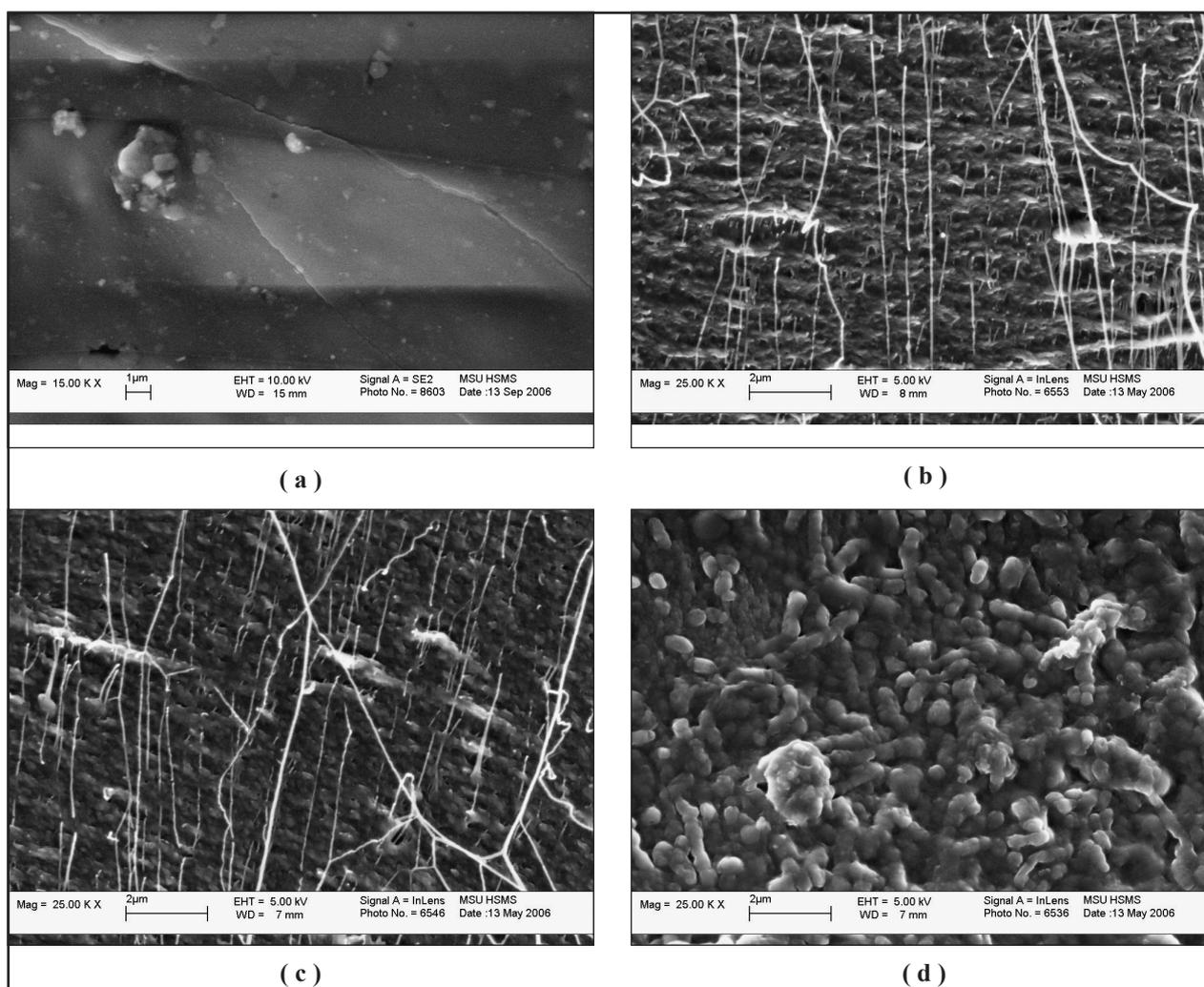


Рис. 8. Электронно-микроскопические снимки поперечных срезов мембраны МФ-4СК (а) и композитных мембран ПАН/МФ-4СК после 5-ти (б), 10-ти (в) и 24 часов синтеза (г)

соединены органическими полимерными связками, имеющими определенное сопротивление. Как указано в работе [10], механизм проводимости металлических частиц в полимерной сетке заключается в электронном туннелировании с одного кластера на другой. Очевидно, что возможность движения электронов этим способом ограничена сопротивлением связующих мостиков.

Заключение

Таким образом, в серии исследованных композитов не наблюдалось возрастания результирующей электропроводности, которая имеет смешанный, протон-электронный механизм. В условиях синтеза модифицирующие добавки, интер-

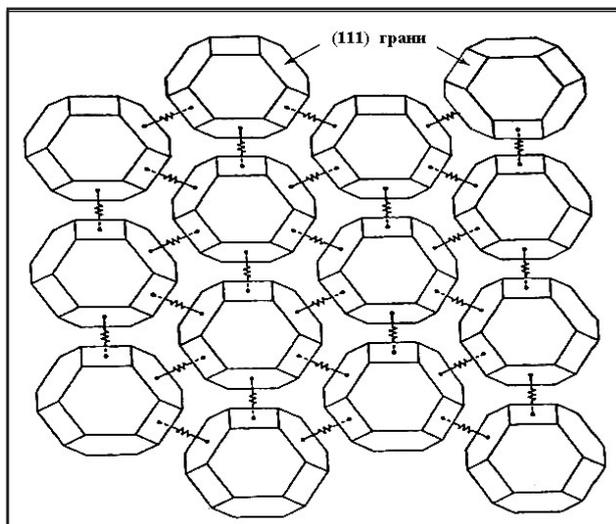


Рис. 9. Иллюстрация модели объяснения электропроводности идеального гексагонального массива монокристаллических металло-кластеров с одинаковым межкластерным сопротивлением, задаваемым соединяющими кластеры резисторами [11]

калированные в полимерную матрицу МФ-4СК, не образуют непрерывного проводящего пути для переноса электронов, потому что наноразмерные структурные полости участков темплатной матрицы мембраны ограничивает их формирование. При этом модифицирующие добавки за счёт вкладов электронной проводимости диспергированных наночастиц поддерживают стабильное значение проводимости композитных плёнок, которое сохраняется в условиях работы химических источников тока. Формирование фибриллярно-кластерной или металло-кластерной морфологии полимеров позволяет получить перспективные мембранные материалы для применения в топливных

элементах и сенсорных устройствах [2, 12].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 06-03-96675.

Литература

1. Березина Н.П., Кубайси А.А.-Р. Особенности электропроводных свойств композитных мембран ПАН/МФ-4СК в растворах серной кислоты // *Электрохимия*. 2006. Т. 42. №1. С. 91-99.
2. *Электрохимия полимеров* // Под ред. М.Р. Тарасевича, С.Б. Орлова, Е.И. Школьникова и др. – М.: Наука, 1990. С. 120-143.
3. Ivanov V.F., Gribkova O.L., Novikov S.V., Nekrasov A.A., Isaakova A.A., Vannikov A.V., Meshkov G.B., Yaminskiy I.V. Redox heterogeneity in polyaniline films: from molecular to macroscopic scale // *Synthetic Metals*. 2005. Vol. 152. P. 153-156.
4. Березина Н.П., Кубайси А.А.-Р., Алпатов Н.М., Андреев В.Н., Грига Е.И. Химический темплатный синтез композитных мембран ПАН/МФ-4СК и их сорбционные и проводящие свойства // *Электрохимия*. 2004. Т. 40. №3. С. 333-341.
5. Иванов В.Ф., Кучеренко Ю.А., Некрасов А.А., Ваников А.В. Влияние рН на процесс электрохимического обесцвечивания плёнок полианилина // *Электрохимия*. 1992. Т.28. №1. С.50-53.
6. Gnusin, N.P. Berezina N.P., Kononenko N.A., Dyomina O.A. Transport structural parameters to characterize ion exchange membranes // *J. of Membrane Science*. 2004. Vol. 243. P. 301-310.
7. Berezina N.P., Kubaisy A.A.-R., Karpenko L.V., Skirskaya S.A. Template synthesis and electrotransport behavior of polymer composites based on perfluorinated membranes incorporating polyaniline // *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2006. DOI 10.1007/s10008-006-0159-2. P.1-12.
8. Сари Б., Талу Н., Йилдирим Ф. Электрохимическая полимеризация анилина при низких концентрациях индифферентного электролита и свойства полученных плёнок // *Электрохимия*. 2002. Т. 38. №7. С. 797-804.
9. Ivanov V.F., Gribkova O.L., Novikov S.V., Nekrasov A.A., Isaakova A.A., Vannikov A.V., Meshkov G.B., Yaminskiy I.V. Redox heterogeneity in polyaniline films: from molecular to macroscopic scale // *Synthetic Metals*. 2005. P. 153-156.
10. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии // М.: Техносфера, 2005. 336 с.
11. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах // М.: Химия, 2000. 672 с.
12. Adhikari B., Majumdar S. Polymers in sensor applications // *Progress in Polymer Science*. 2004. Vol. 29. P. 699-766.

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИМИКРОБНЫХ СВОЙСТВ МЕМБРАН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ХИТОЗАНОМ

В.В. Коновалова, А.А. Побегай, М.Т. Брык, А.Ф. Бурбан

Национальный университет «Киево-Могилянская Академия», Центр мембранных исследований, Киев, Украина, e-mail: vita@ukma.kiev.ua

Разработана методика модифицирования целлюлозных мембран хитозаном. Метод основан на окислении целлюлозных мембран периодатом натрия с последующей обработкой мембран в растворе хитозана. Показано, что оптимальными параметрами модифицирования являются концентрация раствора хитозана 1%(масс) и продолжительность 20 ч. Исследованы транспортные и бактерицидные свойства мембран, модифицированных хитозаном с разной молекулярной массой. Показано, что мембраны, модифицированные хитозаном с меньшей молекулярной массой (ММ=161 000)ДА, имеют больший коэффициент задержки ПЕГ4000 и меньший коэффициент задержки хлорида натрия, чем мембраны, модифицированные более высокомолекулярным хитозаном (ММ=400 000)ДА. Установлено, что наилучшие антимикробные свойства имеют тонкопористые мембраны, модифицированные более высокомолекулярным хитозаном.

Ключевые слова: хитозан, целлюлозные мембраны, модифицирование, антимикробные свойства.

The method of cellulose membrane modification by chitosane has been developed. The modification method is based on cellulose membrane oxidation by sodium periodate and incubation oxidized membranes in chitosane solution. It has been shown that optimal parameters of modification were chitosane concentration 1%(w/w) and incubation time 20 h. Transport and bactericide properties of membranes modifying by chitosane with different molecular weigh has been studied. It has been shown that membranes modifying lesser molecular weight chitosane (ММ 161 000Da) have higher rejection of PEG 4000 and lower rejection of sodium chloride then membranes modifying high-molecular chitosane (ММ 400 000Da). Is determined that thin-pore membranes modifying high-molecular chitosane have the best antimicrobial properties.

Keywords: chitosane, cellulose membranes, modification, antimicrobial properties.

Хитозан - линейный полисахарид поли-(1,4)- β -D-глюкозаамида, побочный продукт морепродуктовой промышленности. Благодаря многообразию свойств (биологическая активность, биосовместимость, образование хелатокомплексов, способность к биодеструкции и флокуляции) хитозан в последнее время широко используется как полифункциональный полимер в промышленности, сельском хозяйстве, медицине и фармации [1-4].

Хитозан имеет важные как биологические, так и химические свойства. Его полимерная цепь содержит в своем составе амино- и гидроксильные группы, способные к химическому взаимодействию [5-8]. Кроме того, благодаря наличию аминогрупп хитозан является катионным полиэлектролитом, одним из немногих, существующих в природе. Основные свойства хитозана связаны с его растворимостью в водно-кислотных средах при pH меньше 6,5. Растворенный хитозан имеет положительный заряд, обусловленный наличием $-NH_3^+$ -групп, который способствует

локализации молекул хитозана возле отрицательно заряженных поверхностей, агрегации с полианионными соединениями и образованию хелатов с ионами тяжелых металлов.

Механизм антимикробного действия хитозана можно описать следующим образом:

1) Катионная природа хитозана приводит к связыванию его с силовой кислотой фосфолипидов, в результате чего происходит нарушение обмена внутриклеточных веществ с внешней средой;

2) Олигомер хитозана проникает в клетки микроорганизмов и препятствует их росту, ограничивая трансформацию ДНК в РНК.

Однако, нерастворимость хитозана в воде является существенным недостатком для его широкого использования как антимикробного агента.

Целью данной работы являлось исследование бактерицидных и бактериостатических свойств целлюлозных мембран, модифицированных хитозаном, а также изучение их транспортных и разделительных характеристик.

Материалы и методы исследования

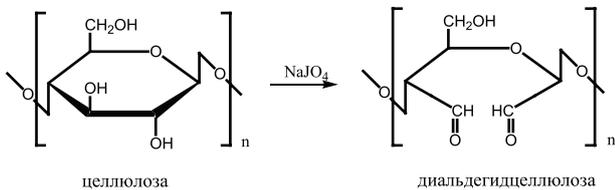
В работе использовали хитозан с молекулярной массой (ММ) 400 000DA (Fluka) и 161000DA (Sigma).

Для проведения процесса модифицирования мембран, который базируется на активировании (окислении) целлюлозных мембран перйодатом и их взаимодействии с хитозаном, в качестве исходного материала использовали пористые целлюлозные мембраны Nadir C010F, C030FM и C100F (Германия) с cut off 10000, 30 000 и 100 000 DA соответственно, сформированные на пористой полипропиленовой подложке.

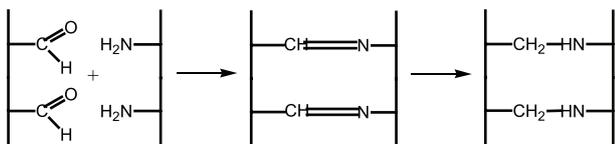
Для окисления целлюлозы в диальдегидцеллюлозу использовали перйодат натрия NaJO_4 (Aldrich).

Модифицирование целлюлозных мембран проводили в две стадии: их окисление в 0,1М растворе NaJO_4 на протяжении 1 ч при температуре 55°С с последующей обработкой мембран раствором хитозана при комнатной температуре. Время модифицирования мембран хитозаном изменяли от 1 до 20 ч.

Активация целлюлозных мембран окислением перйодатом



Реакция диальдегидцеллюлозы с хитозаном



Для модифицирования целлюлозы хитозан растворяли в 1%-ном растворе уксусной кислоты. Концентрацию раствора хитозана изменяли в пределах от 0,1 до 2% (масс), а рН от 3,8 до 6,4. После модифицирования мембраны отмывали в дистиллированной воде на протяжении часа и выдерживали 30 мин в 0,1М растворе NaBH_4 .

Изучение разделительных свойств модифицированных мембран проводили с использованием полиэтиленгликолей (ПЭГ) с молекулярными массами 4000, 6000, 12000, 25 000DA (Fluka).

Для определения бактерицидности модифицированных мембран использовали суточную

культуру бактерий Украинской коллекции микроорганизмов (УКМ), в частности, *Escherichia coli* BE и *Escherichia coli* HB 101. Бактерии выращивали на твердой питательной среде МПА (Serva).

Модифицированные хитозаном мембраны дополнительно выдерживали в 0,1М растворе нитрата серебра, 0,1М растворе хлорида меди и 0,25% растворе J_2 в КJ на протяжении 20 ч при комнатной температуре.

Суспензии суточных тест-культур готовили в стерильном физиологическом растворе (1×10^2 кл/мл). Полученную суспензию объемом 10 мл фильтровали через мембрану досуха и инкубировали на питательной среде Эндо (Fluka) при температуре 28°С. Результаты обсчитывали через 24 часа культивирования бактерий. В качестве контроля использовали немодифицированную мембрану.

Бактерицидную активность мембран определяли через 1, 28 и 56 суток после их модифицирования. Эффективность бактерицидного действия мембран, модифицированных хитозаном, определяли по количеству колониеобразующих единиц (КОЕ), рассчитывая их жизнеспособность по формуле: $C = \lg N_t/N_{tk}$, где N_t – количество бактерий, выживших после дезинфектанта, N_{tk} – количество бактерий в контроле за один и тот же промежуток времени. Эффективность препаратов оценивали по следующей шкале.

Значение $C (\lg N_t/N_{tk})$, КОЕ	Количество погибших клеток, %
от -2,0 до -2,9	99,0
от -3,0 до -3,9	99,9
от -4,0 до -4,9	99,99
от -5,0 до -5,9	99,999
от -6,0 и больше	>99,999

Результаты и их обсуждение

На транспортные характеристики модифицированных мембран влияют такие факторы: концентрация хитозана в растворе, его рН и продолжительность модифицирования. В связи с этим было необходимо определить оптимальные параметры модифицирования целлюлозных мембран хитозаном, при которых мембрана будет иметь стабильную относительно низкую водопроницаемость. Снижение водопроницаемости мембран происходит за счет уменьшения

размеров их пор, вследствие чего с помощью этого параметра можно характеризовать эффективность модифицирования.

Как видно из *рисунка 1*, максимальное снижение производительности по воде наблюдается для мембраны C010F, модифицированной 1%-ным раствором хитозана. Дальнейшее увеличение концентрации хитозана в растворе не приводит к уменьшению водопроницаемости мембран. Кроме того, растворы хитозана с концентрацией 2% и выше характеризуются высокой вязкостью, что значительно усложняет их использование в модифицировании мембран. При 0,1%-ной концентрации раствора хитозана степень иммобилизации его на поверхности целлюлозных мембран незначительная. Заметное снижение проницаемости воды от 50 (немодифицированная мембрана) до 40 л/м²ч наблюдается лишь при концентрации раствора хитозана 0,5%.

Количество иммобилизованного на мембранной поверхности хитозана также существенно зависит от продолжительности модифицирования. Увеличение времени модифицирования

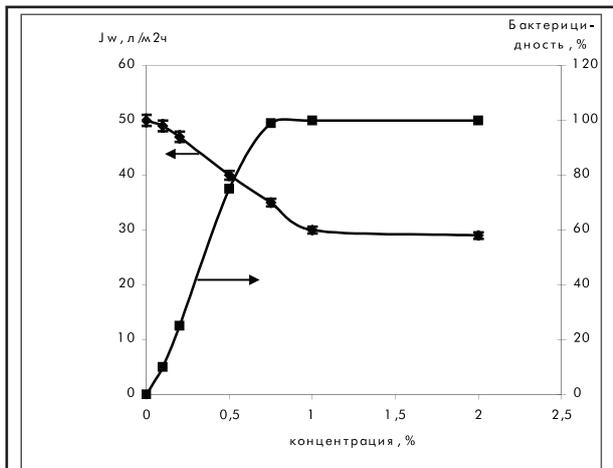


Рис.1. Зависимость объемного потока воды через мембрану C010F и бактерицидной активности от концентрации модифицирующего раствора хитозана. Концентрация хитозана 400 000 1% (мас) в уксусной кислоте; pH = 3,8; P = 0,2 МПа.

от 1 до 5 ч существенно не влияет на изменение водопроницаемости мембран, модифицированных как 1%-ным, так и 2%-ным раствором хитозана, а, значит, и на степень модифицирования. Существенное снижение водопроницаемости наблюдается при увеличении продолжительности модифицирования до 20 ч. Проницаемость мембраны в этом случае уменьшается более чем

в два раза по сравнению с не модифицированной мембраной: от 50 л/м²ч до 23,8 и 16,34 л/м²ч для 1% и 2% раствора хитозана соответственно. Таким образом, продолжительность модифицирования 20 ч была избрана как оптимальная.

Известно, что изоэлектрическая точка хитозана находится приблизительно при pH 6,5, при этом хитозан переходит из растворимого состояния в нерастворимое. Растворы, полученные при растворении хитозана в 1%-ной уксусной кислоте имели pH = 3,8. Изменение pH раствора хитозана с 3,8 до 6,4 не влияет на степень модифицирования, поскольку значительных изменений в проницаемости мембран не наблюдается, а значит, транспортные характеристики мембран изменяются не существенно.

Как видно из *рисунка 1*, концентрация исходного модифицирующего раствора значительно влияет на бактерицидную активность модифицированных мембран. Заметное повышение бактерицидной активности наблюдается для мембран, модифицированных 0,5% раствором хитозана. При увеличении его концентрации до 0,75% бактерицидность возрастает до 99%. Для мембран, модифицированных 1 и 2%-ными растворами хитозана, бактерицидность составляет 100%. Таким образом, исходя из зависимости изменения величины объемного потока воды сквозь мембраны от концентрации модифицирующего раствора, бактерицидная активность мембран C010F зависит от количества хитозана, который закрепляется на мембране в процессе модифицирования.

Следовательно, для модифицирования целлюлозных мембран Nadir C010F хитозаном с молекулярной массой 400 000DA оптимальными условиями являются концентрация его раствора 1%(мас), pH = 3,8 и продолжительность модифицирования 20 ч.

Транспортные и антимикробные свойства модифицированных мембран, по-видимому, также будут зависеть от молекулярной массы хитозана. Для их сравнения образцы целлюлозных мембраны C010F, C030F и C100F, характеризующиеся «cut-off» 10 000, 30 000 и 100 000 DA соответственно, модифицировали хитозаном с молекулярной массой 400 000 и 161 000 (*табл. 1*).

Мембраны C010F, модифицированные хитозаном с молекулярной массой 161000, задержи-

вают ПЕГ-4000 на 90,75%, а мембраны, модифицированные хитозаном с ММ = 400 000 DA, на 84,5%. Из этого можно сделать вывод, что «cut off» модифицированных мембран составляет 4 000 DA, в то время как не модифицированной - 10 000 DA. Этот факт может свидетельствовать о формировании на поверхности мембраны селективного слоя с химически привитым хитозаном. При этом хитозан с меньшей молекулярной массой в большей степени проникает в поры мембраны, способствуя тем самым, уменьшению их размера. Поскольку в состав макромолекулы хитозана входят ионогенные группы, то можно ожидать, что модифицированные мембраны будут иметь задерживающую способность относительно низкомолекулярных электролитов. Так, установлено, что коэффициент задержания хлорида натрия мембранами C010F, модифицированными высокомолекулярным хитозаном, составляет 15%, тогда как для мембран, модифицированных хитозаном с ММ = 161 000 DA, лишь 3,8%. Таким образом, коэффициент задержания NaCl мембраной, модифицированной хитозаном с меньшей молекулярной массой, практически не изменился в сравнении с не модифицированной мембраной. Этот эффект можно объяснить тем, что при модифицировании мембраны хитозаном с ММ 400 000 DA на ее внешней поверхности образуется слой привитых макромолекул хитозана, которые имеют ионогенные группы. Молекулы высокомолекулярного хитозана не способны глубоко проникать в тонкие поры мембраны, и потому главным образом крепятся на ее по-

верхности, вследствие чего она приобретает позитивный заряд. Такая же зависимость наблюдается и для более широкопористых мембран C030F. После модифицирования их хитозаном с молекулярными массами 400 000 и 161 000 DA проницаемость этих мембран падает в 3,5 раза с 139 до 40 л/м²ч, при этом коэффициент задержания NaCl составляет 6,5 и 0,56% соответственно. Так, мембрана, модифицированная хитозаном с ММ=161 000 DA, совсем не проявляет поликатионных свойств. В случае мембран C100F, которые имеют начальный «cut off» 100 000 DA проницаемость после модифицирования снижается в 6,5 раз для мембраны модифицированной хитозаном с ММ = 161 000DA и в 3 раза для мембраны, модифицированной хитозаном 400 000. «Cut off» полученных мембран составляет 20 000 DA. Эти данные свидетельствуют о том, что хитозан с меньшей молекулярной массой глубоко проникает в широкие поры мембраны, перекрывая их, при этом гидродинамическое сопротивление мембраны существенно увеличивается.

Исследование антимикробных свойств мембран C010F, модифицированных хитозаном с молекулярными массами 161 000 и 400 000 DA, показало, что они характеризуются 80,0 и 99,99 % бактерицидной активностью соответственно (таблица 1). Бактерицидная активность более широкопористых мембран C030F, C100F, модифицированных хитозаном с разной молекулярной массой, существенно не отличается и составляет 50-60%. Несмотря на то, что при модифицировании более широкопористых мембран

Табл.1. Разделительные и бактерицидные характеристики мембран, модифицированных хитозаном с различной молекулярной массой (рабочее давление 0,2 МПа для мембраны C010F и 0,05 МПа для мембран C030F и C100F). Концентрация раствора хитозана 1% мас в уксусной кислоте, время модифицирования 20 год. J_w – производительность мембран; R – величина задержки.

Мембрана	ММ хитозана, kDA	J_w , немодифицированной мембраны, л/м ² год	J_w , модифицированной мембраны, л/м ² год	R_{NaCl} , %	«Cut off», DA	Бактерицидность, %
C010F	161	50	32,6	3,8	4 000	80±5
C030F	161	139	40	0,56	20 000	55±5
C100F	161	170	26	0,5	20 000	50±5
C010F	400	50	23,8	15	4 000	99±1

слой привитого хитозана значительно больше по сравнению с тонкопористыми, такие мембраны теряют свои антимикробные свойства. Потеря бактерицидности наблюдается уже для мембраны C010F, модифицированной хитозаном с меньшей молекулярной массой. Это связано, очевидно, с тем, что меньшие молекулы хитозана глубже проникают в поры мембраны, при этом заряженные группы хитозана не сконцентрированы на мембранной поверхности, а, следовательно, она теряет при этом свои поликатионные свойства. Это подтверждают и данные модифицирования широкопористых мембран хитозаном. Так, при увеличении количества хитозана, привитого к поверхности мембран, антимикробные свойства поверхности мембран не возрастают, а наоборот падают. А значит, модификация проходит главным образом в порах мембраны, а не на поверхности, в результате чего поверхность теряет свои антимикробные свойства.

Следовательно, наилучшими транспортными и антимикробными свойствами характеризуются тонкопористые мембраны C010F, модифицированные хитозаном с молекулярной массой 400 000 Da. Учитывая то, что хитозан – это природный полимер, его бактерицидные свойства значительно ниже в сравнении с синтетическими бактерицидными агентами, и поэтому со временем он сохраняет лишь бактериостатическую, а не бактерицидную активность. Для усиления антимикробных свойств хитозана необходимо его дополнительное модифицирование. С этой целью мембраны C010F, модифицированные хитозаном с различной молекулярной массой, выдерживали в растворах известных неорганических бактерицидных агентов (AgNO_3 , CuCl_2 , J_2) и исследовали их бактерицидное и бактериос-

татическое действие на протяжении 56 дней.

Разделительные характеристики модифицированных мембран приведены в *таблице 2*. Как следует из экспериментальных данных, коэффициент задержания NaCl мембранами, обработанными нитратом серебра и йодом, существенно снижается в сравнении с необработанными. Этот эффект характерен для мембран модифицированных как высокомолекулярным, так и низкомолекулярным хитозаном, при этом их водопроницаемость возрастает. В отличие от мембран, обработанных растворами нитрата серебра и йода, мембраны, обработанные раствором хлорида меди, практически не изменяют своих разделительных характеристик.

Исследование антимикробных свойств модифицированных мембран (*таблица 3*) показывает, что мембраны, обработанные раствором нитрата серебра, характеризуются 100% бактерицидной активностью и сохраняют ее на протяжении 56 дней. На мембранах, обработанных растворами йода и хлорида меди, наблюдался рост побочных бактерий, которые иммобилизовались на мембранной поверхности на протяжении инкубационного периода в нестерильных условиях. Рост тестовых культур *E. coli* BE и *E. coli* HB 101 был несущественен (одиночные колонии).

Это свидетельствует о том, что мембраны с иммобилизованным хитозаном, обработанные растворами йода и хлорида меди, проявляют бактериостатические свойства, и их антимикробная активность проявляется в ингибировании роста микроорганизмов на поверхности мембраны.

Выводы

Разработана методика модифицирования целлюлозных мембран хитозаном. Показано,

Табл.2. Транспортные характеристики мембран C010F, модифицированных хитозаном с различной молекулярной массой и дополнительно обработанных растворами AgNO_3 , CuCl_2 и йодом. Концентрация раствора хитозана 1% мас в уксусной кислоте. $P = 0,2$ МПа.

Модификатор	Хитозан 400 000			Хитозан 161 000		
	J_w , л/м ² ч	R_{NaCl} , %	R_{PEG4000} , %	J_w , л/м ² ч	R_{NaCl} , %	R_{PEG4000} , %
	23,1	13,4	88,5	28,3	6,1	87,5
AgNO_3	39,0	4,1	80,5	42,9	0,6	86,0
J_2	45,5	1,9	85,0	46,9	0,8	82,5
CuCl_2	24,0	9,8	92,0	27,3	5,8	88,0

Табл.3. Антибактериальные свойства мембран, модифицированных хитозаном и дополнительно обработанных в 0,1М растворах нитрата серебра и хлорида меди, и 0,25% растворе J₂ после 28 и 56 дней инкубации.

Тест-культура (род, вид, штамм)	Мембраны, модифицированные хитозаном 400 000									Контроль
	AgNO ₃			J ₂			CuCl ₂			
	1	28	56	1	28	56	1	28	56	
E. coli BE	-	-	-	-	-	+	-	-	+	+++
E. coli HB 101	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+++
Другие бактерии	-	-	-	-	+	++	-	+	++	-
	Мембраны, модифицированные хитозаном 161 000									
E. coli BE	-	-	-	-	-	+	-	-	+	+++

что оптимальными параметрами модифицирования являются концентрация раствора хитозана 1%(масс) в уксусной кислоте и продолжительность 20 ч.

Исследованы транспортные, разделительные и бактерицидные свойства мембран, модифицированных хитозаном с различной молекулярной массой. Показано, что мембраны, модифицированные хитозаном с меньшей молекулярной массой (ММ = 161 000 DA), имеют больший коэффициент задержания ПЕГ4000 и меньший хлорида натрия, чем мембраны, модифицированные более высокомолекулярным хитозаном (ММ = 400 000). Установлено, что наивысшей антимикробной активностью характеризуются тонкопористые мембраны, модифицированные хитозаном с более высокой молекулярной массой.

Мембраны, модифицированные хитозаном, и дополнительно обработанные раствором нитрата серебра характеризуются 100% бактерицидной активностью и сохраняют ее на протяжении 56 дней. Такие же мембраны, но дополнительно обработанные растворами хлорида меди и йода, проявляют бактериостатические свойства и сохраняют их на протяжении 56 дней.

Работа выполнена при поддержке проекта УНТЦ №2476.

Литература

1. Peter M. Applications and environmental aspects of chitin and chitosan// J Macromol. Sci. Pure Appl. Chem. – 1995. -A32. –P.629–640.

2. Shahidi F, Arachchi J.K.V., Jeon Y.J. Food applications of chitin and chitosan.// Food Sci. Technol. -1999. -10. –P.37–51.

3. Tharanathan R.N., Kittur F.S. Chitin—the undisputed biomolecule of great potential.// Crit. Rev. Food Sci. Nutr. – 2003. -43. –P.:61–87.

4. Dutta P.K., Ravikumar M.N.V., Dutta J. Chitin and chitosan for versatile applications.// J. Macromol. Sci. – 2002. –C42. –P.307–354.

5. Tan S.C., Tan T.K., Wong S.M., Khor E. / The chitosan yield of Zygomycetes at their optimum harvesting time// Carbohydr. Polym. -1996. -30. –P. 239–242.

6. Krajewska B./ Application of chitin- and chitosan-based materials for enzyme immobilizations: a review// Enzyme and Microbial Techn. -2004. -35. –P.126–139.

7. Hitoshi Sashiwa, Sei-ichi Aiba. / Chemically modified chitin and chitosan as biomaterials// Prog. Polym. Sci. -2004. -29. –P. 887–908.

8. Agboh OC, Qin Y. Chitin and chitosan fibers. //Polym. Adv. Technol. -1996. -8. – P.355–65.

9. Papineau A.M., Hoover D.G., Knorr D., Farkas D.F. / Antimicrobial effect of water-soluble chitosans with high hydrostatic pressure// Food Biotechnol. -1991. -5. –P. 45–57.

10. Sudarshan, N.R., Hoover, D.G., Knorr, D. Antibacterial action of chitosan.// Food Biotechnol. -1992. -6. –P. 257–272.

11. Devlieghere F., Vermeulen A., Debevere J. / Chitosan: antimicrobial activity, interactions with food components and applicability as a coating on fruit and vegetables// Food Microbiology. -2004. -21. – P. 703–714.

Научно-практический семинар «Мембранные беседы» проводился в этом году в Санкт-Петербурге и был посвящен применению мембранных технологий в энергетике. Как и прошлогодний семинар в г. Гусь-Хрустальный, нынешний имел статус международного, в нем участвовали специалисты трех стран – России, Белоруссии, Канады.

Соблюдался традиционный регламент семинара – ежедневная насыщенная рабочая сессия при активной работе всех участников и ежедневная не менее насыщенная культурная программа. Как и обычно, главной целью семинара было обеспечить возможность профессионального общения, но в этот раз обсуждались и перспективы сотрудничества с канадскими коллегами, интерес которых к ведущимся у нас разработкам был очень высок.

В итоговой декларации о намерениях были сформулированы основные направления такого сотрудничества, которые могут быть интересны и широкой научной общественности.

1. Разработка новых химически- и термостойких полимерных мембран. Направление было сформировано на основе нескольких докладов. А.Е. Полоцкий (ГосНИИ ОЧБ) рассказал о разработке УФ-мембран из полиимида при синтезе полимера имидизацией полиамидокислоты. В.Г. Дзюбенко (НТЦ «Владипор») представил новую разработку химстойких нанофильтрационных мембран. Был принят во внимание заявленный доклад безвременно ушедшей С.И. Семеновой (НТЦ «Владипор») о мембранах на основе кремнийорганических блоксополимеров для разделения газообразных углеводородов. В докладе А.В. Бильдюкевича (ИФХО АН Беларуси) сообщалось о капиллярных мембранах из полисульфона, особенности технологии которых позволяют получать высокопроизводительные и механически прочные изделия. В.В. Волков (ИНХС им. А.В. Топчиева) доложил о разработке первапорационных мембран из политриметилпропина. В.Д. Соболев (ИФХ им. А.Н. Фрумкина) рассказал о модификации нанофильтрационных мембран ионами тяжелых металлов. М. Гуивер (Институт химических процессов и технологий по защите окружающей среды, г. Оттава, Канада) сделал интересное сообщение о разработке полимер-цеолитовых композитных мембран.

2. Разработка волокнистых и пористых материалов на основе карбидов и других неорганических материалов для получения наносорбентов и наномембран. Это направление было представлено докладами А.Е. Кравчика (ФТИ им. А.Ф. Иоффе) о структуре и свойствах нанопористого углерода как материала для неорганических мембран, полученного хлорированием карбидов металлов, докладом Д.Д. Покровского (НПО «Керамикфильтр») о неорганических мембранах с разделительным слоем из волокон карбида кремния, докладом А.В. Бобыля (ФТИ им. А.Ф. Иоффе) об электролитическом методе порообразования кремниевых мембран, предназначенных для очистки легких газов, докладом А.В. Смолькова о создании производства неорганических многослойных мембран на основе тканной металлической сетки и керамического разделительного слоя.

3. Модифицированные трековые наномембраны и их практическое приложение. Проблемный доклад сделал Б.В. Мчедlishvili (Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова) о новых разработках асимметричных трековых мембран и их химической модификации. О придании новых свойств трековым мембранам при их модификации иммобилизацией на их поверхности металл-полимерных комплексов рассказали А.Ю. Соловьев (ИВС РАН) и Б.Я. Басин (предприятие «Плазмофильтр»).

4. Ионнообменные мембраны и электродиализные технологии. Представитель ТД «Щекиноазот» Т.И. Гаршина сообщила важные новости о восстановлении в полном объеме производства ионнообменных мембран, о номенклатуре выпускаемой продукции, о сравнительных свойствах мембран, что ставит отечественные мембраны в один ряд с лучшими зарубежными. Обстоятельный доклад В.И. Заболоцкого (НИИ мембран Кубанского госуниверситета) содержал много данных о разрабатываемых гибридных технологиях водоподготовки. В.И. Демкин (МосНПО «Радон») доложил о разрабатываемых электродиализных технологиях переработки регенераторов ионнообменных фильтров, об извлечении для повторного использования чистых реагентов.

5. Разработка новых технологий очистки воды и извлечения ценных компонентов. Этой давней, но постоянно актуальной проблеме был посвящен ряд докладов, которые касались в основном двух аспектов проблемы – создания интегрированных технологий и предподготовки. Особенности разработки схем водоподготовки для энергетики были освещены в докладе А.Л. Сидорова (НПК «Медиана-Фильтр»). Эту же тему для питьевого водоснабжения обсудили М. Сайдор (Институт защиты окружающей среды, г. Квебек, Канада) и Д.Д. Грин-

шпан (НИИ физико-химических проблем БГУ, г. Минск). Г.Б. Браяловский (Уральский гос.техн.университет) доложил о разработках систем очистки стоков электрохимического никелирования. Об аналогичной разработке для промывных вод гальваники рассказал В.Г. Дзюбенко (НПЦ «Владипор»). Г.Г. Каграманов представил новую разработку РХТУ им.Д.И.Менделеева – мембранную флотацию, которая легко встраивается в интегральные схемы водоподготовки. Новый мембранный аппарат предочистки природных вод – погружной вакуумный аппарат на керамических трубках с внешней мембраной охарактеризовал А.А. Свитцов (НПФ «Гелла-ТЭКО»). Х.А. Хашми (Энерготехнологический центр CANMET, Девон, Канада) сделал подробное сообщение о гибридных схемах водоподготовки с использованием новой конструкции гидроциклона. Обобщающий доклад о компьютерной программе синтеза технологических схем комплексных систем водоподготовки сделал Н.С. Орлов (Компания «Стерипор»).

6. Мембранное разделение изотопов. Об этом новом и неожиданном для многих применении полупроницаемых мембран было сделано два доклада – М.Б. Розенкевича (РХТУ им.Д.И. Менделеева) о разделении изотопов водорода и И.А. Растуновой (РХТУ им.Д.И. Менделеева) о разделении изотопов кислорода. Оба процесса реализуются в специально разработанных контактных устройствах с мембранами типа «Nafion».

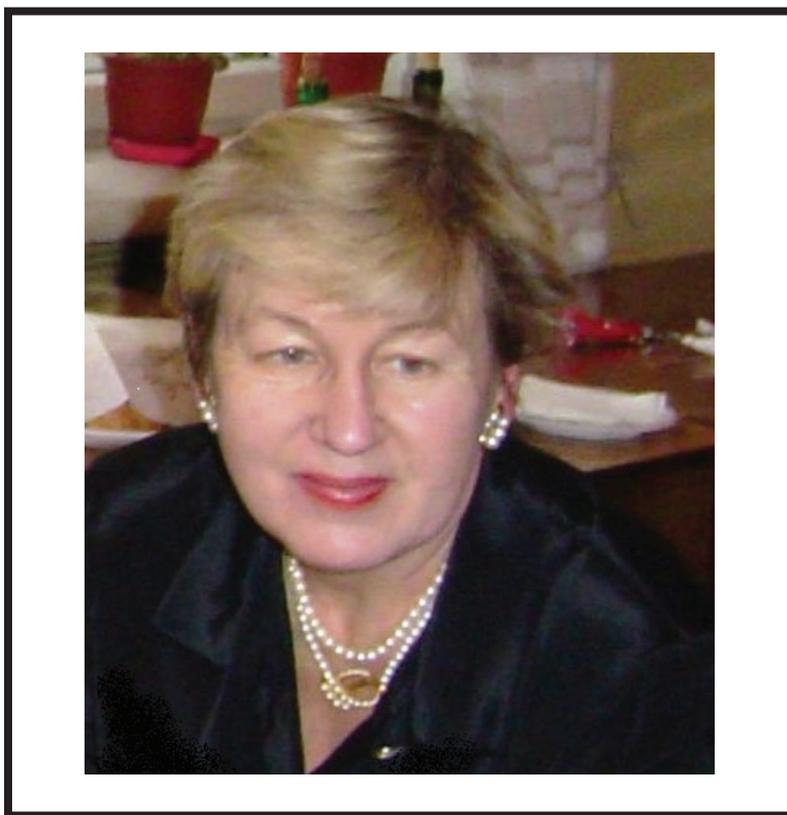
7. Мембранные способы переработки жидких радиоактивных отходов. Эта сверхактуальная тема была специально выделена в программе семинара по просьбе канадских коллег и оказалась весьма широко представленной. В.М. Гелис (ИФХ им.А.И. Фрумкина) рассказал о внедрении сорбционно-мембранной технологии очистки ЖРО от альфа-излучающих радионуклидов. С.Б. Хубецов (ВНИИ АЭС), Г.М. Чечельницкий (ФГУП «Красная звезда») и Б.Е. Рябчиков (ВНИИ НМ им. А.А. Бочвара) доложили о своих разработках по очистке ЖРО спецпрачечных на АЭС. Ю.П. Прилепо (ЗАО «РАОТЕХ») представил первую в мире комплексную линию переработки кубовых остатков, т.е. высококонцентрированных ЖРО, с использованием фильтровальной и мембранной техники. Ш.Виджаян (Лаборатория Чок Ривер, Онтарио, Канада) сделал обзор ведущихся в Канаде исследований по этой тематике. Б.Г. Ершов (ИФХ им.А.Н. Фрумкина) свое сообщение посвятил очень важной проблеме разложения органических комплексов радионуклидов методом комбинированного окисления, а В.Н. Косяков (РНЦ «Курчатовский Институт») – методом электромембранной обработки. Наконец, серия докладов была посвящена острейшей проблеме – очистке воды Теченского каскада водоемов ПО «Маяк». В.В. Милютин (ИФХ им.А.Н. Фрумкина) представил результаты испытаний пилотной установки, работающей по схеме «микрофильтрация - ионный обмен», а О.М. Слюнчев (ПО «Маяк») – по схеме «микрофильтрация - обратный осмос».

8. Полупроницаемые мембраны для топливных элементов. Эта мировая проблема открывает новую страницу для мембранной технологии, и на семинаре она поднималась в нескольких сообщениях. Л.И. Трусов (Ассоциация «АСПЕКТ») рассказал о разработке градиентно-пористых матричных наноструктур на основе мембран «Трумем» для портативных топливных элементов. Е.В. Волков (Институт проблем хим.физики РАН) подробно осветил технические и методологические вопросы применения различных полимерных мембран для водородных и метанольных топливных элементов.

9. Разделение и очистка многокомпонентных смесей. Универсальный характер мембранных технологий позволяет использовать их в очень широком круге прикладных проблем. На семинаре это прозвучало в докладах К.А. Волчека (НИС чрезвычайных ситуаций, Оттава, Канада), где обсуждались вопросы применения мицеллярно-усиленной ультрафильтрации для очистки различных токсичных систем; Л.И. Чекалова (НПФ «Гелла-ТЭКО»), который обстоятельно рассмотрел вопросы интенсификации процессов горения с помощью газоразделительных мембран; С. Мортазави (Энерготехнологический центр CANMET, Девон, Канада), который сконцентрировался на очистке шахтных вод при добыче полезных ископаемых.

10. Получение топлива из биомассы. Мембранные технологии весьма перспективны в решении этой проблемы, именно здесь будет полезна концепция мембранного реактора. О таких разработках докладывали: А. Тремблей (Университет Оттавы, Канада); В.В. Волков (ИНХС им.А.В. Топчиева), который сообщил о первапорационном биореакторе для получения спиртов; А. Кумар (Институт химических процессов, Оттава, Канада). О ведущихся в НИИ пищевой биотехнологии работах по переработке биомассы трав с применением мембранных и биотехнологических процессов доложил В.Л. Кудряшов.

А.А. Свитцов



Светлана Ивановна Семенова

9 октября 2006 г. на 53-м году жизни скоропостижно скончалась ведущий научный сотрудник ЗАО НТЦ Владипор, доктор химических наук, выдающийся специалист в области мембранной технологии Светлана Ивановна Семенова.

После окончания Владимирского политехнического института с отличием С.И. Семенова поступила в аспирантуру Всесоюзного института синтетических смол, и в 1983 г. успешно защитила кандидатскую диссертацию по теме «Влияние химического строения ароматических полиамидов на параметры массопереноса аммиака».

Работая над проблемой массопереноса пенетрантов, специфически взаимодействующих с полимерной матрицей мембран, ею было начато и впоследствии развито направление исследований влияния специфических взаимодействий пенетрант- полимер на сорбционную способность полимеров и термодинамические свойства этих систем.

Под её непосредственным руководством выполнены широкие исследования по изучению влияния донорно-акцепторного взаимодействия пенетранта и полимерной основы мембран с активными группами на сорбционные, диффузионные, селективные и механические свойства полимеров в широком диапазоне концентраций и температур. Установленные экспериментально и подтвержденные теоретически физико-химические закономерности послужили основой для прогнозирования в широком диапазоне концентраций и температур массообменных свойств полимеров относительно пенетрантов, вступающих в обратимые донорно-акцепторные взаимодействия с активными группами полимера. Результатом этих исследований явилось создание новых типов мембран для выделения и очистки из газовых смесей аммиака, двуокиси серы, двуокиси углерода и фреонов, а также первапорационных мембран в процессах селективного разделения низкомолекулярных веществ из водно-органических смесей.

С 1994 по 1997 г. Светлана Ивановна работала на химико-технологическом факультете Йогогамского государственного университета в должности ассистента профессора, где продолжила свои исследования по влиянию сильных и слабых взаимодействий пенетрант-полимер на процессы массопереноса в мембранах.

В 1997 г. С.И. Семенова защитила диссертацию на соискание ученой степени доктора химических наук по теме «Массоперенос пенетрантов, специфически взаимодействующих с полимерными мембранами». Вся её дальнейшая научная деятельность была посвящена исследованию структуры и процессов получения полупроницаемых мембран на основе различных полимеров для процессов обратного осмоса, ультра-, нано- и микрофльтрации. Научную работу Светлана Ивановна сочетала с педагогической деятельностью в университетах г. Владимира.

С.И. Семенова является автором монографии, более 150 научных публикаций, она имела обширные научные связи с ведущими научными организациями в России и за рубежом.

Отечественная отрасль науки – мембранная технология потеряла одного из основоположников развития этого направления в нашей стране, талантливого ученого, а ее коллеги и ученики доброго душевного человека, друга.

Память о светлом человеке Светлане Ивановне навсегда останется в наших сердцах.

Обзоры и общие вопросы

32.МБ.1. Селективный перенос ионов и молекул через послойно собранные мембраны полиэлектролитов, p-сульфонато-каликс[н]аренов и сложных солей типа [солей], прусского голубого. Selective transport of ions and molecules across layer-by-layer assembled membranes of polyelectrolytes, p-sulfonato-calix[n]arenes and Prussian Blue-type complex salts. *Tieke Bernd, Toutianoush Ali, Jun Wangin.* Adv. Colloid and Interface Sci.. 2005. 116, № 1–3, с. 121–131. Англ.

Приводится обзор последних исследований в области сверхтонких мембран (МБ), полученных путем послойной сборки магнитных полиионных соединений, таких как полиэлектролитов, каликсаренов и полиэлектролитов и солей металлов гексацианоферратов, таких как прусского голубого. Показано, что полиэлектролитные полислои м. б. использованы в кач-ве нанофильтрационных МБ и МБ для обратного осмоса для очистки воды и обессоливания морской воды и в кач-ве молек. сит и ионных сит для селективных по размерам разделений нейтральных и заряженных ароматич. соединений. Гибридные МБ с p-сульфонато-каликсаренами и катионными полиэлектролитами показывают специфические взаимодействия типа “гость-хозяин” с проникающими ионами. МБ проявляют высокую селективность по отношению к определенным ионам металлов.

32.МБ.2. Плазмохимические процессы получения чистого водорода. *Словецкий Д. И.* Химия высок. энергий. 2006. 40, № 2, с. 112–119. Библ. 20. Рус.

Обзор посвящен анализу современного состояния перспектив промышленного производства чистого водорода (>99,9999%) в квазиравновесной и неравновесной плазме с извлечением водорода мембранами из палладиевых сплавов. Сделан вывод, что в настоящее время наиболее перспективны плазмохимич. процессы с применением квазиравновесной электродуговой плазмы с получением водорода с ацетиленом, техническим углеродом и в составе синтез-газа. Рассмотрены способы извлечения чистого водорода из газовых смесей.

32.МБ.3. Нанотехнология мембран, фильтров и сит. Nanotechnology for membranes, filters and sieves. *Eijkel Jan C. T., Van den Berg Albert.* Lab on Chip. 2006. 6, № 1, с. 19–23. Англ.

Серия миниобзоров, рассматривающих новые тенденции фундаментальных и прикладных исследований и потенциальные приложения миниатюризированных технологий. В течение года будет представлено 6 таких обзоров. Библ. 44.

32.МБ.4. Керамические мембраны, модифицированные оксидными каталитическими покрытиями, как “ансамбль” каталитических нанореакторов. *Цодиков М. В., Тепляков В. В., Магсумов М. И., Школьников Е. И., Сидорова Е. В., Волков В. В., Каптейн Ф., Гора Л., Трусов Л. И., Уваров В. И.* Кинет. и катал.. 2006. 47, № 1, с. 29–39. Библ. 34. Рус.

Обзор. Представлены результаты по разработке гибридных мембранно-каталитических систем путем моди-

фикации пористых керамических мембран металлооксидными покрытиями. Были использованы бислойная металлокерамическая мембрана, состоящая из гибкого слоя пористой нержавеющей стали, на поверхности которой сформирован керамический пористый слой TiO_2 , и керамическая мембрана из карбида титана. Модификацию поверхности мембран осуществляли с использованием алкоксо-метода на основе коллоидных органических растворов металлокомплексных предшественников. Показано, что формирование покрытия на поверхности металлокерамической мембраны, представляющего собой однофазный $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$ тетрагональной модификации, существенно повышает механическую прочность керамического слоя мембраны к истиранию. Найдено, что реакции окисления СО и окислительной конверсии метана в синтез-газ и легкие углеводороды существенно интенсифицируются на мембранах, каналы которых модифицированы каталитическими оксидами состава $\text{Cu}_{0,03}\text{Ti}_{0,97}\text{O}_{2\pm d}$ и $\text{La}+\text{Ce}/\text{MgO}$ соответственно. Разработан способ нанесения на геометрическую поверхность мембраны тонкого слоя нового однофазного оксида состава $\text{P}_{0,03}\text{Ti}_{0,97}\text{O}_{2\pm d}$ со структурой анатаза и содержащего однородные поры с $d\sim 2$ нм. Показана возможность формирования блоков монокристаллического цеолитоподобного силиката на поверхности фосфоританатного покрытия. Обнаружен эффект анизотропии проницаемости в зависимости от направления потока через такую гибридную мембрану, оказывающего влияние на глубину превращения и селективность в реакции неокислительного дегидрирования метанола.

32.МБ.5. [Использование мембранных технологий для разделения газовых смесей]. Membranes for solubility-based gas separation applications. *Javaid Asad.* Chem. Eng. J.. 2005. 112, № 1–3, с. 219–226. Англ.

Представлены обзорные материалы, посвященные вопросам пром. использования мембранных технологий для выделения тяжелых фракций органич. соединений из газовых смесей. Проанализирована информация о возможных областях применения мембран, выполненных из различных неорганич., полимерных и гибридных материалов для проведения указанных процессов.

32.МБ.6. [Обрастание мембран в мембранных биореакторах]. Sub-critical flux fouling in membrane bioreactors: A review of recent literature. *Pollice Alfieri, Brookes Adam, Jefferson Bruce, Judd Simon.* Desalination. 2005. 174, № 3, с. 221–230. Англ.

Обзорная публикация. Отмечается, что при эксплуатации мембранных биореакторов обрастание мембран является одной из самых серьезных проблем, поскольку это усложняет эксплуатацию, увеличивает энергозатраты и др. В соответствии с результатами исследований, проведенных в различных работах, интенсивность обрастания мембран связывается со скоростью фильтрования через них иловой смеси. В тоже время получены данные о том, что мембраны обрастают также в режимах так называемых “субкритических потоков”, при которых фильтрование с технической точки зрения является нецелесообразным. Сообщается об экспериментальных исследованиях, в которых определено влияние различных

¹Рефераты взяты из реферативной БД ВИНТИ

параметров на процессы, происходящие при очень низких скоростях фильтрования и т. д..

32.МБ.7. Гибридные мембраны на основе иономерных блоксополимеров и силикагелей. Синтез и характеристика. Hybrid membranes based on block co-polymer ionomers and silica gel. Synthesis and characterization. *Del Rio C., Jurado J. R., Acosta J. L.* Polymer. 2005. 46, № 12, с. 3975–3985. Англ.

Гибридные мембраны (ГМ) на основе иономерных блок-СПЛ (СПЛ стирола и бутадиена с высоким содержанием стирольных звеньев, тройной СПЛ этилена, пропилена и диенов) и силикагелей получают золь-гель методом с проведением гетерог. сульфирования. Присоединение сульфогрупп подтверждено методом ИК-спектроскопии. Структурно ГМ охарактеризованы термич. и механодинамич. переходами, определяемыми методами ДСК и динамич. мех. анализа. Способность к обмену ионов проанализирована методами титрования и элементного анализа. Показано образование разными фазами ионных и неионных блоков СПЛ комплексных микроструктур и агрегатов или кластеров вследствие электростатич. взаимодействия ионных пар. ГМ имеют проводимость той же величины, что мембраны Nafion; при гидрировании во времени проводимость улучшают, возможно вследствие способности к абсорбции неорг. наполнителей.

Статьи

32.МБ.8. Оценка расхода энергии на выделение CO₂ из жидких газов с использованием мембранного модуля использующегося для аминных растворов. Evaluation of energy consumption for separation of CO₂ in flue gas by hollow fiber facilitated transport membrane module with permeation of amine solution. *Matsumiya Norifumi, Teramoto Masaaki, Kitada Satoshi, Matsuyama Hideto.* Separ. and Purif. Technol.. 2005. 46, № 1–2, с. 26–32, 1 ил. Библ. 9. Англ.

Рассмотрено использование мембран в форме полого волокна для выделения CO₂ или смесей CO₂/N₂. При использовании полых волокон с внутренним диам. 0,8 мм при начальном содержании CO₂ в смеси 10% содержание повышается до 99% при расходе энергии 0,211 кВт-час/кг CO₂ при перепаде давл. 10–27 кПа. При увеличении внутреннего диам. волокна до 1,4 мм расход энергии снижается до 0,072 кВт-час/кг CO₂.

32.МБ.9. Изучение влияния наночастиц углерода, генерированных горением, на биологические мембраны: изучение методом компьютерного моделирования. Insights into the effect of combustion-generated carbon nanoparticles on biological membranes: A computer simulation study. *Chang Rakwoo, Violi Angela.* J. Phys. Chem. B. 2006. 110, № 10, с. 5073–5083. Англ.

32.МБ.10. Усиленный мицеллами электродиализ: влияние поверхностно-активных веществ на транспортные свойства ионообменных мембран. Micellar-enhanced electro dialysis: influence of surfactants on the transport properties of ion-exchange membranes. *Gohil G. S., Nagarale R. K., Shahi Vinod K., Rangarajan R.* Separ. and Purif. Technol.. 2005. 47, № 1–2, с. 1–9. Англ.

Сформированы тонкие слои ионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) на поверхности ионообменных мембран (МБ) путем адсорбции с электростатическими

взаимодействиями и были исследованы с помощью ИК-фурье-спектроскопии. Изучено влияние адсорбции на трансмиссионные характеристики на основании данных по мембранному сопротивлению и селективной проницаемости. Найдено, что адсорбция катионных ПАВ на катионообменной МБ, а анионных ПАВ - на анионообменной МБ связана с повышением мембранного сопротивления и снижением селективной проницаемости МБ, которые лимитируются выше критической концентрации мицеллообразования соответствующего ПАВ. На основании этих знаний представлена схематическая модель ориентации молекул ПАВ на поверхности МБ в условиях электролиза.

32.МБ.11. Определение гидрофильного характера мембран с помощью атомно-силовой микроскопии в импульсном силовом режиме. Determination of the hydrophilic character of membranes by pulsed force mode atomic force microscopy. *Meincken M., Roux S. P., Jacobs E. P.* Appl. Surface Sci.. 2005. 252, № 5, с. 1772–1779. Англ.

Гидрофильные полисульфоновые мембраны (МБ) были модифицированы с использованием гидрофильного полиэтиленоксида для получения МБ, менее подверженных засорению. Метод атомно-силовой микроскопии в импульсном силовом режиме был использован для определения гидрофильного характера различных МБ и установления количественных значений, которые можно легко сравнивать. Разработанный метод м. б. чрезвычайно удобным для исследования и количественной оценки гидрофильности МБ.

32.МБ.12. Протонная проводимость в нанопористых ксерогелях анатаза, полученных “золь-гель”-методом. Proton conductivity of nanoporous anatase xerogels prepared by a particulate sol-gel method. *Colomer M. T. J.* Solid State Electrochem.. 2006. 10, № 1, с. 54–59. Англ.

“Золь-гель”-методом получены нанопористые ксерогели (КГ) анатаза. Прокаленные КГ были мезопористыми, с уд. поверхностью по БЭТ 121 м²/г, средним диам. пор 5,8 нм и объемом пор 0,236 см³/г. Протонная проводимость мембран (МБ) измерена как функция от т-ры и относит. влажности (ОВ). При обработке МБ на основе анатаза при pH 1.5 протонная проводимость возрастает во всем диапазоне т-р и ОВ. Установлено, что плотность поверхн. центров (число молекул воды на кв. нанометр) этих материалов сильно влияет на проводимость МБ.

32.МБ.13. Проницаемость для кислорода композитных мембран со смешанной проводимостью: влияние взаимодействия фаз. Oxygen permeability of mixed-conducting composite membranes: effects of phase interaction. *Shaula A. L., Kharton V. V., Marques F. M. B., Kovalevsky A. V., Viskup A. P., Naumovich E. N.* J. Solid State Electrochem.. 2006. 10, № 1, с. 28–40. Англ.

Получены композитные керамические мембраны (МБ) на основе выбранного сочетания ионных проводников ((La_{0,9}Sr_{0,1})_{0,98}Ga_{0,8}Mg_{0,2}O_{3-d}-LSGM или Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{2-d}-CGO) и электронных смешанных проводников (La₂Ni_{0,8}Cu_{0,2}O_{4+d}-LNC, La_{0,8}Sr_{0,2}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-d}-LSFC, La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_{3-d}-LSM и SrCoO_{3-d}-Sr₂Fe₃O_{6,5±d}-SCSF) и охарактеризованы с целью идентификации ключевых свойств, которые необходимо учитывать при разработке и оптимизации св-в материалов как смешанных проводников.

32.МБ.14. Влияние функционализации верхушек [углеродных нанотрубок] на перенос через мембраны с вертикально ориентированными углеродными нанотрубками. Effect of tiP functionalization of transport

through vertically oriented carbon nanotube membranes. *Majumder Mainak, Chopra Nitin, Hinds Bruce J.* J. Amer. Chem. Soc.. 2005. 127, № 25, с. 9062–9070. Англ.

Изучен ионный поток через структуру композитных мембран (МБ), содержащих углеродные нанотрубки (УНТ), вертикально ориентированные поперек полистирольной пленки матрицы, как функции от химич. конечных групп на входе в ядро УНТ. Плазменное окисление в процессе получения МБ приводит к введению групп карбоновых к-т в верхушки УНТ, которые были модифицированы с использованием опосредованного карбонидом связывания между карбоновой к-той и доступными аминогруппами функциональных молекул. Функционализированные молекулы включали алканы с прямой цепью, анионно заряженные молекулы красителей и алифатические амины, удлиненные с помощью полипептидных спейсерных групп. Количественно изучен перенос через МБ двух молекул различного размера, но одинаково заряженных (биниридина рутения и метилвиологена) в U-образной трубки ячейки с помощью спектроскопии в УФ-видимой области. Относительная селективность проникновения варьировалась от 1.7 до 3.6 как функция от химической функционализации верхушек УНТ.

32.МБ.15. Устойчивость и эффект размера пор для протонпроводящих органо-неорганических гибридных мембран, полученных путем поверхностной модификации пористых стекол. Stabilities and pore size effects of proton-conducting organic-inorganic hybrid membranes prepared through surface modification of porous glasses. *Kikukawa Takashi, Kuraoka Koji, Kawabe Kazuhiro, Yamashita Masaru, Fukumi Kohei, Hiraio Kazuyuki, Yazawa Tetsuo.* J. Membr. Sci.. 2005. 259, № 1–2, с. 161–166. Нидерл.

Получены протонпроводящие органо-неорганические гибридные мембраны (МБ), содержащие сульфокислотные группы в качестве доноров протонов, с использованием пористых стекол и органосиланов. Найдено, что силанольные группы на пористой стеклянной поверхности реагируют “одна-с-одной” с молекулами органосилана и что пористая поверхность покрывается группами сульфокислоты. Протонная проводимость гибридных мембран составила 1.25×10^{-1} С/см при 140°C и 100% относит. влажности. Проводимость зависит от размера пор из-за конденсации воды в капиллярах и трения молекул воды. МБ термически устойчивы до 140°C. МБ химически устойчивы в метаноле, т. к. структура каркаса этих МБ состоит из пористого неорганического стекла.

32.МБ.16. “Золь-гель”-синтез и свойства незакрепленных и закрепленных мезопористых мембран на основе оксида церия. Sol-gel synthesis and properties of unsupported and supported mesoporous ceria membranes. *Rane N., Zou H., Buelna G., Lin Jerry Y. S.* J. Membr. Sci.. 2005. 256, № 1–2, с. 890097. Нидерл.

Незакрепленные мембраны из оксида церия (ОЦ-МБ) были получены из трех различных типов зольей оксида церия. Рентгенографические данные показали, что ОЦ-МБ, полученные из всех типов зольей, после сушки при комнатной т-ре и прокаливании при повышенной т-ре обладают структурой типа флюорита. Конечный продукт прокаливании для всех зольей оксида церия предст. собой оксид Ce(4+). Пленки оксида церия микронной толщины м. б. нанесены на макропористую подложку из α -оксида алюминия при высокой концентрации цериевого золя после того, как подложка была обработана последовательно горячей кислотой и основанием. Закрепленные ОЦ-МБ

свободны от трещин и сквозных пор и имеют структуру типа флюорита. По сравнению с полученной аналогичным “золь-гель”-методом мезопористой МБ на основе оксида циркония закрепленная мезопористая ОЦ-МБ имеет такой же размер пор (около 3.2 нм), меньший фактор кривизны (2.7) и большую пористость (54%).

32.МБ.17. Исследование с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния взаимодействий газов с мембраной на основе ориентационно упорядоченных многостенных углеродных нанотрубок. Raman spectroscopic investigation of gas interactions with an aligned multiwalled carbon nanotube membrane. *Matranga Christopher, Bockrath Bradley, Chopra Nitin, Hinds Bruce J., Andrews Rodney.* Langmuir. 2006. 22, № 3, с. 1235–1240. Англ.

Метод спектроскопии комбинац. рассеяния использован для исследования вз-вий этана, пропана и SF₆ с мембраной на основе ориентационно упорядоченных многостенных углеродных нанотрубок. Давление 7.5-9.3 атм и т-ра 293-333 К были испытаны для пропана и SF₆, а несколько более низкие т-ра (263-293 К) и давление (6.7-7.5 атм) были использованы для этана. Контрольные эксперименты были проведены на поликристаллическом графите и полистироле; показано, что спектральное поведение является уникальным для газов, взаимодействующих с нанотрубками в мембране.

32.МБ.18. Мембранный потенциал через заряженные мембраны с малым содержанием воды: влияние образования ионных пар. Membrane potential across low-water-content charged membranes: effect of ion pairing. *Matsumoto Hidetoshi, Yamamoto Ryotaro, Tanioka Akihiko.* J. Phys. Chem. B. 2005. 109, № 29, с. 14130–14136. Англ.

Систематически изучен эффект образования ионных пар в заряженных мембранах (МБ) с малым содержанием воды. Получены катионо- и анионообменные МБ с различным содержанием воды и гомогенным распределением фиксированных зарядов путем радикальной сополимеризации и далее полученные МБ охарактеризованы с помощью измерений мембранного потенциала. Экспериментальные результаты проанализированы с помощью ранее разработанной авторами теоретической модели [Yamamoto R. et al, J. Phys. Chem., B. 2003, 107, 10615], основанной на равновесии Donnan, уравнении Nernst-Planck для потока ионов и формализме Fuoss для образования ионных пар между группой с фиксированным зарядом и противоионом в МБ. Теоретические предсказания хорошо согласовывались с экспериментальными результатами для обеих - катионо- и анионообменных МБ.

32.МБ.19. Синтез массивов нанопроволок ZnO, легированных Tb³⁺, удобным “золь-гель”-методом с использованием темплата. Synthesis of Tb³⁺-doped ZnO nanowire arrays through a facile sol-gel template approach. *Yang L., Li Y., Xiao Y., Ye C., Zhang L.* Chem. Lett.. 2005. 34, № 6, с. 828–829. Англ.

Усовершенствованным “золь-гель”-методом синтезированы упорядоченные нанопроволоки ZnO, легированные Tb³⁺ (молярное отношение Tb:Zn от 2,5 до 12,5%), в мембране из анодного Al₂O₃. Нанопроволоки имеют гексагональную структуру типа вюртцита и диаметр около 30 нм. Параметры решетки легированных образцов несколько превышают аналогичные для нелегированного ZnO. Ионы Tb³⁺ заселяют позиции Zn или междоузельные положения в кристалле. Спектры эмиссии ZnO:Tb содержат 4 основные линии (488, 543, 586 и 622 нм) при возбуждении на длине волны 377 нм.

32.МБ.20. Получение и изучение свойств эмульсий типа М/В, содержащих капли, стабилизированные полислоистыми мембранами, которые состоят из β -лактоглобулина, κ -каррагенана и желатинины. Production and characterization of oil-in-water emulsions containing droplets stabilized by multilayer membranes consisting of β -lactoglobulin, κ -carrageenan and gelatin. *Gu Y. S., Decker A. E., McClements D. J.* Langmuir. 2005. 21, № 13, с. 5752–5760. Англ.

Исследовали влияние параметров среды (рН, наличие NaCl, CaCl₂, температура) на устойчивость и другие свойства эмульсий (Эм) М/В, содержащих капли масла с межфазными “мембранами”, состоящими из одного, двух или трех слоев. Три вида Эм были приготовлены с одинаковыми концентрацией капель и буфером (5% кукурузного масла, 5 мМ фосфатный буфер, рН=6), но с различными биополимерами: а) первый тип Эм - 0,5% β -лактоглобулина (β ЛГ); б) второй тип Эм - 0,5% β ЛГ, 0,1% каррагенана; в) третий тип Эм - 0,5% β ЛГ, 0,1% каррагенана, 0-2% желатинины. Состав межфазного слоя в Эм 3-го типа сильно зависит от рН (вследствие зависимости величины электрического заряда от рН). Изучали устойчивость Эм при рН=3-8, разн. конц-ии электролита NaCl (0-5 М) и CaCl₂ (0-12 мМ) и температуре 30-90°C. Установлено, что устойчивость Эм, стабилизированных полислоями, выше, чем стабилизир. монослоями, по отношению к агрегированию капель. Под влиянием окружающей среды один или два слоя биополимера могут десорбироваться с поверхности капель Эм. Полученные результаты позволяют предположить, что исследованная в этой работе техника стабилизации может привести к получению пищевых Эм с повышенной устойчивостью к влиянию окружающей среды.

32.МБ.21. Термостабильность мембран диоксид кремния - диоксид циркония. Thermal stability of silica-zirconia membranes. *Liu Wei, Zhang Baoquan, Liu Xiufeng, Xu Liming.* Chin. J. Chem. Eng.. 2006. 14, № 1, с. 31–36. Библ. 17. Англ.

С использованием РСТА, атомной силовой микроскопии, газоадсорбционного анализатора и прибора для определения просачивания газа исследованы термостабильность, фазовое превращение, морфология поверхности, распределение пор по размеру и проницаемость бездефектной мембраны диоксид кремния - диоксид циркония. Используемая диоксид кремния в качестве стабилизатора бездефектная мембрана более устойчива, чем мембрана из чистого ZrO₂. Найдено, что бездефектная мембрана SiO₂-ZrO₂ кальцинированная при различных температурах термостабильна до 900°C.

32.МБ.22. Окисление церия(3+) до церия(4+) и одновременное осаждение медного порошка электролизом с анионообменной мембраной. *Wei Qi-feng, Zhang Qi-xiu, Xia Wen-tang.* Zhongnan daxue xuebao. Ziran kexue ban=J. Cent. S. Univ. Sci. and Technol.. 2005. 36, № 3, с. 396–401, 6 ил.. Библ. 13. Кит.; рез. англ.

Показано, что анодный и катодный ВТ достигают 95% и 80%, соответственно, а скорость окисления достигает 98%, когда концентрация H₂SO₄ в католите составляет 3-4 М. Скорость образования медного порошка и ВТ достигают 93% и 85%, соответственно. Сделан вывод, что окисление Ce³⁺ до Ce⁴⁺ и одновременное осаждение порошка меди при электролизе с анионообменной мембраной пригодно для практического решения вопроса электроокисления Ce³⁺ до Ce⁴⁺ в промышленности.

32.МБ.23. Транспорт и электрокаталитические свойства La_{0,3}Sr_{0,7}Co_{0,8}Ga_{0,2}O_{3-d} мембран. Transport and electrocatalytic properties of La_{0,3}Sr_{0,7}Co_{0,8}Ga_{0,2}O_{3-d} membranes. *Kharton V. V., Tsipis E. V., Marozau I. P., Yaremchenko A. A., Valente A. A., Viskup A. P., Frade J. R., Naumovich E. N., Rocha J.* J. Solid State Electrochem.. 2005. 9, № 1, с. 10–20. Библ. 15. Англ.

Инкорпорирование галлия в решетку перовскита La_{0,3}Sr_{0,7}CoO_{3-d} приводит к увеличению объема элементарной ячейки, уменьшению термического расширения, суммарной проводимости и кислородной проницаемости. При 973-1223 К поток кислорода через керамику La_{0,3}Sr_{0,7}Co_{0,8}Ga_{0,2}O_{3-d} с плотностью 96,5% определяется объемной ионной проводимостью и скоростью поверхностного обмена. Суммарная проводимость La_{0,3}Sr_{0,7}Co_{0,8}Ga_{0,2}O_{3-d} в основном является электронной р-типа, средние коэффициенты термического расширения на воздухе при 360-710 К 15,9×10⁻⁶ К⁻¹ и 27,9×10⁻⁶ К⁻¹ при 710-1030 К. Эти мембраны кинетики стабильны при 1223 К в смеси атм. воздух/CH₄. Конверсия сухого метана в модельном мембранном реакторе увеличивается с ростом кислородного потока и Т, но приводит к высокой концентрации CO₂ (>90%), что указывает на доминирующую роль полного окисления CH₄ на поверхности мембраны.

32.МБ.24. Газопроницаемость и сорбционные свойства неионных и катионных амингидрокси функционализированных полидиметилсилоксановых мембран. Gas permeation and sorption properties of non-ionic and cationic amino-hydroxy functionalized poly(dimethylsiloxane) membranes. *Senthilkumar U., Rajini R., Reddy B. S. R.* J. Membr. Sci.. 2005. 254, № 1–2, с. 169–177. Англ.

Описаны новые полидиметилсилоксановые мембраны, содержащие различное количество неионных и катионных амингидроксифункционализаторов. Их характеризовали широким набором стандартных физ. методов, а также по свойствам газопереноса.

32.МБ.25. Синтез и свойства F-содержащих полидиациетиленовых мембран. Synthesis and properties of F-containing poly(diphenylacetylene) membranes. *Sakaguchi Toshikazu, Shiotsuki Masashi, Sanda Fumio, Freeman Benny D., Masuda Toshio.* Macromolecules. 2005. 38, № 20, с. 8327–8332. Библ. 19. Англ.

Исследована полимеризация новых содержащих атомы фтора диациетиленов. Из них готовили мембраны, которые подвергали дисилизации, в результате получали нерастворимые полимерные мембраны. Изучены физико-мех. свойства и проницаемость мембран.

32.МБ.26. Перенос молекул n-алканов через расширенные диольными цепями полиуретановые мембраны. Molecular transport of n-alkanes through diol chain-extended polyurethane membranes. *Swamy B. K., Kendaganna Siddaramaiah, Naidu B. Vijaya Kumar, Mallikarjuna N. N., Aminabahvi T. M.* J. Appl. Polym. Sci.. 2005. 96, № 3, с. 874–882, рис. 4 ил., табл. 4 ил.. Библ. 31. Англ.

Изучен процесс переноса молекул через полиуретановые МБ, расширенные цепями бутан-1,4-диола и гексан-1,6-диола, с использованием в качестве модельных соединений n-гексана, n-гептана, n-октана и n-нонана. Коэф. диффузии рассчитывали по уравнению диффузии Фика, коэф. проницаемости - по параметрам сорбции и диффузии. Параметры сорбции использованы для расчета концентрац. профилей на разной глубине по толщине МБ в разное время путем решения уравнения Фика с использованием подходящих исходных и граничных условий на

основе численного моделирования с помощью метода конечных разностей.

32.МБ.27. Использование мембранной технологии в производстве пектина. Горячий Н. В., Свитцов А. А. (Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева). Крит. технол. Мембраны. 2006, № 1, с. 34–37. Библ. 8. Рус.; рез. англ.

Проведены исследования по получению пектинового концентрата из яблочных выжимок с применением ультрафильтрации на стадии концентрирования. Показано, что предложенная конструкция мембранного аппарата позволяет достичь существенно более высокой производительности по пектиновому экстракту, нежели традиционно предлагаемые конструкции аппаратов; Полученный методом диафильтрации пектиновый концентрат обладает лучшими показателями, нежели полученный выпаркой; Сухой пектин, произведенный по предлагаемому методу, соответствует требованиям ГОСТ 29186-91 “Пектин. Технические условия” и FAO/WHO JECFA (Объединенный экспертный комитет по пищевым добавкам ВОЗ).

32.МБ.28. Микрофильтрация под микроскопом. Те Гиффель М., Ван Дер Хорст К. Сыроделие и маслоделие. 2005, № 4, с. 18–19. Рус.; рез. англ.

Традиционно для удаления из молока для приготовления сыра бактерий, спор, лейкоцитов или соматических клеток использовали бактофугирование. Однако, более эффективным способом является применение для предварительной обработки молока микрофильтрации, которая является альтернативой бактофугированию. В промышленных масштабах мембраны применяются для предварительной обработки молока при производстве сыра, концентрирования молока и сыворотки и функционирования сывороточных белков. Мембранные процессы можно подразделить на 4 категории: обратный осмос, нанофильтрация, ультрафильтрация, микрофильтрация. Использование только микрофильтрации позволяет сократить общее количество бактерий на 99,3-99,99% и удалить 99,1-99,99% аэробных и 99,1-99,9 анаэробных спор. Эффективность бактофугирования составляет 86-92% для удаления общего количества бактерий, 94,1-97,7% для удаления аэробных спор и 97,4-98,7% для удаления спор анаэробных бактерий. Применение микрофильтрации дает возможность не только увеличивать выход и повышать качество многих молочных продуктов, но и разрабатывать новые сыры из сырного молока и продукты с увеличенным сроком хранения.

32.МБ.29. Выделение бергамотового эфирного масла диффузионным испарением. Bergamot essential oil extraction by pervaporation. Figoli A., Donato L., Carnevale R., Tundis R., Statti G. A., Menichini F., Drioli E.. Desalination. 2006. 193, № 1–3, с. 160–165. Англ.

Бергамотовое эфирное масло (БМ) обладает уникальным запахом с нотами свежести. Однако, использование БМ как душистого вещества ограничивает содержание в нем некоторых кумаринов и псораленов, которые м. б. фотоактивны. С помощью газовой хроматографии/масс-спектрометрии провели качественный и количественный анализ БМ, выделенного методом диффузионного испарения. При различных содержаниях этанола и температурах бергаптен (I) не обнаружили в пермиате, в то время как находящиеся в исходной смеси душистые вещества проходили через коммерч. мембрану Pervap 1070. I является фотоактивным веществом, которое в сочетании с УФ-облучением ускоряет меланогенез и вызывает загустение

Stratum corneum. Т. обр., диффузионное испарение позволяет получать высококачественное БМ без I.

32.МБ.30. Новый метод наблюдения липидов волос в мембранном комплексе клетки: травление распылением аргона/сканирующей электронной микроскопии. A novel method for visualizing hair lipids at the cell membrane complex: Argon sputter etching/scanning electron microscopy. Masukawa Y., Shimogaki H., Manago K., Imokawa G. (Tochigi Research Laboratories, Kao Corporation, 2606 Akabane, Ichikai-machi, Haga, Tochigi, 321-3497, Japan). J. Cosmet. Sci.. 2005. 56, № 5, с. 297–309. Библ. 20. Англ.

Липиды волос, локализованные в мембранном комплексе клетки (МКК) частично играют роль в химич. диффузии, когезии клеток и механич. прочности волос. Однако, отсутствует метод наблюдения липидов волос в МКК. Найдено, что сканирующая электронная микроскопия поперечно полированной плоскости волос после их травления распылением аргона позволяет получить характерное изображение структуры коры волос в виде круговых фигур (КФ) и петельных фигур (ПФ), которые отвечают, соотв., гранулам меланина и МКК. На выпуклые КФ не влияет никакая обработка. ПФ исчезают после обработки волос органич. растворителем и вновь появляются после выдержки обработанных органич. растворителем волос с расплавом липидов, что предполагает ответственность липидов волос за выпуклые ПФ. Новый метод позволяет охарактеризовать тонкую структуру и локализацию липидов волос, выяснить функции МКК в волосах.

32.МБ.31. Применение хемофильтрации водных проб, содержащих ртуть через слой сульфида цинка для последующего определения ртути методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии с дисперсией по длинам волн. Chemofiltration of mercury water samples through zinc sulfide layer and determination by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry. Sitko R., Zawisza B., Mzyk Z. JAAS: J. Anal. Atom. Spectrom.. 2006. 21, № 1, с. 13–18. Англ.

Описано применение метода хемофильтрации в качестве способа предварительного концентрирования Hg при ее определении в водах с помощью РФЛС. Для хемофильтрации использован мембранный фильтр, содержащий слой сульфида цинка. Этот фильтр далее используют в анализе.

32.МБ.32. Применение ТБФ для селективного извлечения трехвалентного железа жидкостной экстракцией и транспортом через полимерные мембраны включения. Application of TBP in selective removal of iron(III) in solvent extraction and transport through polymer inclusion membranes processes. Pospiech Beata, Walkowiak Wladyslaw, Wozniak Michal J. Physicochem. Probl. Miner. Process.. 2005. 39, с. 89–98. Библ. 19. Англ.; рез. пол.

Изучено извлечение Fe^{3+} из хлоридных водных растворов, содержащих Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} и Cu^{2+} экстракцией ТБФ и транспортом через полимерные мембраны включения. Мембраны получены на основе триацетата целлюлозы, о-нитрофенилоктилового эфира и ТБФ. Экстракция железа возрастает с ростом концентрации экстрагента. Изучено влияние на транспорт ионов металлов содержания в мембране ТБФ и пластификатора. Установлено, что изученные методы позволяют эффективно отделять железо от ионов других металлов.

32.МБ.33. Экстракция меди эмульсионными жидкими мембранами на основе LIX 984N-C. Copper extraction into emission liquid membranes using LIX 984N-C^R.

Sengupta Bina, Sengupta R., Subrahmanyam N. Hydrometallurgy. 2006. 81, № 1, с. 67–73. Библ. 14. Англ.

Изучена экстракция меди из сернокислых водных растворов эмульсионными жидкими мембранами на основе LIX 984N-C (смесь 5-нонилсалицилальдоксима с оксимом 2-гидрокси-5-нонилацетофенона). Охарактеризовано влияние на процесс скорости перемешивания, концентрации поверхностно-активных веществ, pH внешней сплошной среды, концентрации экстрагента, исходной концентрации меди и концентрации серной кислоты во внутренней фазе. Показано, что LIX 984N-C извлекает более 80% меди из водных растворов с pH=1. Экспериментальные данные сопоставлены с полученными при использовании других экстрагентов меди.

32.МБ.34. Опреснение морской воды методом ультрафильтрации. Removal of salts and dyes by low ZnAl₂O₄-TiO₂ ultrafiltration membrane deposited on support made from raw clay. *Saffaj N., Persin M., Younssi S. Alami, Albizane A., Bouhria M., Loukili H., Dach H., Larbot A.* Separ. and Purif. Technol.. 2005. 47, № 1–2, с. 36–42. Библ. 37. Англ.

Указывается, что при опреснении морской воды в процессе мембранного фильтрования как правило используется метод обратного осмоса, его недостатком являются высокие энергозатраты, поскольку при фильтровании трансмембранное давление составляет до 100 бар. В лабораторных условиях была изготовлена керамическая трубчатая мембрана для ультрафильтрации с порами в среднем 5 нм, внутренний диаметр 7 мм, рабочая поверхность 26 см², проницаемость для воды при давлении 10 бар 0,26×10⁻¹⁰ м³/сПа. В качестве материалов при изготовлении мембраны использовались TiO₂ и ZnAl₂O₄. При испытаниях мембраны эффективность удаления из воды NaCl составила 60%, CaCl₂ 85%, Pb(NO₃)₂ 93%, Cd(NO₃)₂ 87%.

32.МБ.35. Исследование мембран из поливинилиденфторида. *Liu Enhua, Hao Wangchun, Zhang Lixin.* Gongyeshui chuli=Ind. Water Treat.. 2005. 25, № 3, с. 49–52. Кит.; рез. англ.

Мембраны из поливинилиденфторида предназначались для подготовки воды в процессах мембранного фильтрования и имели размер пор в среднем около 0,1 мкм, мембраны выполнялись в виде трубчатых модулей, фильтрование воды производилось через поверхность микропористой пленки, расположенной на наружной стороне. Экспериментальная установка включала емкость с исходной водой, мембранный модуль и насос, замкнутые в контур рециркуляции, трансмембранное давление составляло 0,1 МПа, модельным загрязнителем являлся диметиловый спирт (ДМС). Установлено, что эффективность удаления ДМС в оптимальном варианте составляла 82%, при изменении температуры фильтруемого раствора в пределах 30–50°C трансмембранный поток составлял 95–140 л/м².

32.МБ.36. Обрастание мембран при микрофильтрации экстрацеллюлярными субстанциями. Membrane fouling caused by extracellular polymeric substances during microfiltration processes. *Nuengjamnong Chackrit, Kweon Ji Hyang, Cho Jinwoo, Polprasert Chongrak, Ahn Kyu-Hong.* Desalination. 2005. 179, № 1–3, с. 117–124. Англ.

Данные исследования связаны с тем, что при эксплуатации мембранных биореакторов проблемой является обрастание мембран. В лабораторных экспериментах исследовалась работа мембранного биореактора с погружной мембраной для микрофильтрации с порами 0,25 мкм, выполнена из гидрофильного полиолефина. Во время опытов трансмембранный поток поддерживался постоянным

12,5 л/м²ч, в трех сериях экспериментов возраст биомассы составлял 8, 20 и 80 сут. Установлено, что при обрастании мембран основную роль играют экстрацеллюлярные полимеры (ЭЦП), синтезируемые микроорганизмами, с увеличением возраста биомассы содержание органического углерода в экстрагируемой части ЭЦП снижается, это же относится к содержанию протеинов. Поскольку поток через мембрану оставался постоянным могло определяться сопротивление фильтрования кека на поверхности мембраны.

32.МБ.37. [Удаление из сточных вод аммонийного азота]. Ammonium removal from aqueous solutions by reverse osmosis using cellulose acetate membranes. *Bodalo Antonio, Gomez Jose-Luis, Gomez Elisa, Leon Gerardo, Tejera Maria.* Desalination. 2005. 184, № 1–3, с. 149–155. Англ.

Указывается, что аммонийный азот (АА) является типичным загрязнителем промышленных СВ, и существует тенденция к увеличению его концентраций. В этих условиях возможность удаления АА в биологических процессах является проблематичной. В лабораторных экспериментах исследовалась возможность выделения из СВ АА в процессе обратного осмоса с использованием мембраны из ацетатцеллюлозы. Модельные СВ содержали АА в концентрациях от 55 до 9545 мг/л, процесс проводился в полуконтактном и проточном режимах, во всех вариантах применялись контуры рециркуляции как фильтрата, так и концентрата. Сообщается о разработке модели процесса, обеспечивающей его оптимизацию, сделан вывод о возможности использования мембран данного типа для эффективного удаления АА из СВ.

32.МБ.38. Удаление U(VI) и Co(II) из загрязненных вод методом мицеллярно-усиленной ультрафильтрации. *Криворучко А. П., Юрлова Л. Ю.* Химия и технол. воды. 2006. 28, № 2, с. 163–171. Библ. 16. Рус.; рез. укр., англ.

Исследована возможность использования анионного поверхностно-активного вещества - натрийдодецилсульфата и неионогенного моноалкилфенилового эфира - полиэтиленгликоля для очистки загрязненных вод от U(VI) и Co(II) методом мицеллярно-усиленной ультрафильтрации. Определены основные характеристики мембранного процесса: коэффициенты задержания исследуемых металлов и величины трансмембранного потока для полимерной мембраны УПМ-20. Показана эффективность мицеллярно-усиленной ультрафильтрации для очистки сточных вод от радионуклидов на примере U(VI) и Co(II).

32.МБ.39. Очистка трюмных сточных вод в процессе ультрафильтрации и обратного осмоса. Treatment of bilge water using a combination of ultrafiltration and reverse osmosis. *Tomaszewska Maria, Orecki Aleksander, Karakulski Krzysztof.* Desalination. 2005. 185, № 1–3, с. 203–212. Англ.

Сообщается, что трюмные судовые СВ содержали нефть, металлы, ортофосфаты и сульфаты. В ходе экспериментальных работ производилась их очистка в двухступенчатой схеме, на первой ступени включался модуль ультрафильтрации и на второй обратного осмоса, при этом первая ступень предназначалась для предварительной очистки, при ее отсутствии наблюдалась быстрая кольматация мембран обратного осмоса. На выходе первой ступени содержание нефти составляло 10 мг/л, взвешенные вещества отсутствовали. На ступени обратного осмоса удалялось более 70% остаточного содержания общего органического углерода и 95% ортофосфатов, сульфатов,

а также катионов натрия, калия, магния, кальция, цинка, марганца, алюминия и лития.

32.МБ.40. Очистка сточных вод от производства текстиля с использованием мембранного биореактора. Treatment of textile waste water by membrane bioreactor and reuse. *Badani Z., Ait-Amar H., Si-Salah A., Brik M., Fuchs W.* Desalination. 2005. 185, № 1–3, с. 411–417. Англ.

Данные исследования связаны с тем, что при производстве текстиля расходуются большие количества воды, а стоимость свежей воды непрерывно увеличивается, целью работы являлся частичный возврат СВ в производство. Пилотная схема включала биофильтр на первой ступени и мембранный биореактор на ступени доочистки, его полезная емкость составляла 500 л, мембранный модуль для разделения иловой смеси находился за пределами реактора. В экспериментах возраст биомассы изменялся в широких пределах, установлено, что эффективность удаления ХПК составляла в среднем 97%, аммонийный азот удалялся на 70% в независимости от возраста акт. ила, окрасность удалялась также на 70%.

32.МБ.41. Очистка сточных вод с использованием керамических мембран для ультрафильтрации/нанопермеации. Processing of black liquors by UF/NF ceramic membranes. *Dafinov Anton, Font Josep, Garcia-Valls Ricard.* Desalination. 2005. 173, № 1, с. 83–90. Англ.

Сообщается, что при варке древесной пульпы образовывались концентрированные СВ с интенсивной окрасностью (так называемые “черные СВ”). Целью исследований являлось выделение из этих СВ концентрата с возвратом очищенных СВ в рецикл. В экспериментах применялись керамические мембраны для ультра- и нанопермеации, на поверхность которых наносился слой диоксидов титана и циркония, что уменьшало интенсивность образования отложений. В различных экспериментах мембраны включались по отдельности и последовательно, установлено, что второй вариант обеспечивает лучшие результаты при задержании лигнинов, при этом мембрана для нанопермеации, включенная на второй ступени, подвергается меньшей нагрузке в плане обрастания.

32.МБ.42. [Очистка сточных вод пищевой промышленности]. Elaboration of inorganic microfiltration membranes with hydroxyapatite applied to the treatment of wastewater from sea product industry. *Masmoudi S. Ben Amar R., Larbot A., El Feki H., Ben Salah A., Cot L.* J. Membr. Sci.. 2005. 247, № 1–2, с. 1–9. Англ.

Сообщается, что на предприятии осуществлялась переработка морепродуктов, в том числе ракообразных, при этом образовывались концентрированные СВ, содержащие главным образом органические загрязнители, расход составлял в среднем 1000 м³/сут, эти СВ сбрасывались непосредственно в воду прибрежной зоны. Эксперименты показали, что при очистке этих СВ с применением мембран из органических материалов последние быстро обрастали. В связи с этим были испытаны керамические мембраны в режиме перекрестноточного фильтрования, которые имели средний размер пор 0,5 мкм и пористость 48%, трансмембранный поток 125 л/м²ч. Установлено, что с их применением мутность СВ удалялась на 99%, окрасность и ХПК на 92%.

32.МБ.43. Изготовление и свойства ультратонких мембран на основе пустотелых волокон из оксида алюминия для проведения процессов микрофильтрации. Preparation and characterization of ultrathin alumina hollow fiber microfiltration membrane. *Choi In-Hwan, Kim In-Chul,*

Min Byoung-Ryol, Lee Kew-Ho. Desalination. 2006. 193, № 1–3, с. 256–259. Англ.

Ультратонкие пустотелые волокна из оксида алюминия были изготовлены в процессах фазовой инверсии и с использованием процессов спекания с применением растворов полисульфонов, содержащих в своем составе мелкодисперсный оксид алюминия. Полученный т. обр. полупродукт подвергался спеканию при высоких температурах. Для увеличения объемной плотности мелкодисперсного оксида алюминия в получаемых пустотелых волокнах в состав исходного материала вводился 1,4-диоксан. Показано, что размер отдельных пор, изготовленных по этой технологии волокон, составлял 0,3 мкм, а общая пористость превышала 40%.

32.МБ.44. Исследование свойств гибридных мембран. Proton-conductive membranes doped with orthophosphoric acid based on inorganic-organic hybrid materials. *Huang Sheng Jian, Lee Hoi Kwan, Lee Yong Su, Kang Won Ho.* J. Amer. Ceram. Soc.. 2005. 88, № 12, с. 3427–3432, 9 ил.. Библ. 39. Англ.

Выполнено теоретич. и экспериментальное исследование и определены физико-химич. свойства мембран, выполненных путем превращения золя в гель, из комплекса органич. и неорганич. материалов и модифицированных ортофосфорной кислотой. Рассмотрена методика и процедура изготовления таких мембран путем непосредственного введения полимеров в неорганич. субстрат с применением эпоксидных материалов и реакций поликонденсации. Отмечено, что в результате проведения указанного процесса полученный материал обладает высокой проводимостью протонов (3×10⁻³ См/см). Проведенные анализы структуры таких мембран показали, что полученный гель находится в аморфном состоянии. Протонная проводимость таких мембран зависит от влажности.

32.МБ.45. Синтез и исследование свойств модифицированных биполярных мембран. *Шаталов В. В., Савельева Т. И., Глухова Л. П., Рамзина Т. А.* (Россия, ВНИИ химической технологии, Москва). Хим. технол.. 2006, № 2, с. 29–33, 48. Библ. 5. Рус.; рез. англ.

Изучено влияние модифицирующих добавок фосфорсодержащих органич. соединений на свойства биполярных мембран (БПМ), синтезированных на основе известных пром. гетерогенных монополярных мембран (МБ) марок МКК-1 и МАК-2. Изучены условия синтеза и поведения в процессе электролиза опытных образцов БПМ, в которых между сульфокатионитовой МБ МКК-1 и МБ МАК-2 на основе сильноосновного бензилтриметиламмониевого анионита по рабочему участку контакта формировали слой из катионообменного экстрагента класса полифосфазенов - полиалкилфосфонитрильной кислоты (ПАФНК). Вторая партия опытных образцов БПМ содержала смешанный слой из жидкого фосфорсодержащего агента ПАФНК и тв. среднекислотного фосфоновокислого катионита СФ-5. Приведены данные по влиянию давления прессования; влиянию количества введенного ПАФНК, катионита СФ-5; влиянию температуры набухания. Показано, что введение фосфорсодержащих органич. соединений - экстрагента ПАФНК и катионита СФ-5 в состав БПМ на основе монополярных гетерогенных МБ, МКК-1 и МАК-2 способствует ускорению генерации Н⁺- и ОН⁻-ионов. Разработаны оптимальные условия синтеза БПМ на основе дешевых и доступных исходных материалов. Полученные модифицированные БПМ по своим электрохимич. характеристикам не уступают известным БПМ марок АКК-2-7 и МБ-3.

32.МБ.46. Влияние структуры модульной секции диффузионного испарения на характеристику испарения. Effect of pervaporation module structure on separation performance. *Zhang Lin, Huang Jin Xing, Zhou Zhi Jun, Chen Huan Lin, Pan Zu Ren.* Desalination. 2006. 193, № 1–3, с. 166–170. Англ.

Две мембраны типа СА различных размеров - 0,00159 и 0,0748 м² - использованы для разделения диффузионным испарением смеси метанола и углеводов C₅. Мембраны помещали в две модульные секции с различной структурой, и состояние сырья было различным. Скорость распределения разделяемой смеси в обеих модульных секциях имитировали методом ANSYS. При одинаковой скорости прохождения потока время удержания разделяемой смеси на пилотной модульной секции было дольше, чем в лабораторной модульной секции. В пилотной модульной секции было больше каналов и мертвых углов, что вызывало повышение коэффициента разделения и уменьшение потока.

32.МБ.47. Способ модификации катионитовых мембран золь-гель превращениями. Methods for modifying proton exchange membranes using the sol-gel process. *Klein L. C., Daiko Y., Aparicio M., Damay F.* Polymer. 2005. 46, № 12, с. 4504–4509. Англ.

Рассмотрены последние достижения в области получения перфторированных мембран типа Нафион с использованием превращений типа золь-гель. Обсуждается перспективность применения органомодифицированных силикатов, фосфосиликатов, циркониевых фосфосиликатов и титаносиликатов для улучшения электрохим. свойств мембран, используемых в составе топливных элементов.

32.МБ.48. Хелатные свойства мембран на основе сополимеров 2-гидроксиэтилметакрилата и метакрилоламидгистидина. Metal-chelating properties of poly(2-hydroxyethyl methacrylate-methacryloylamidohistidine) membranes. *Denizli Adil, Bektas Sema, Arica Yakup, Genc Omer.* J. Appl. Polym. Sci.. 2005. 97, № 3, с. 1213–1219. Англ.

Описано получение селективных мембран на основе СПЛ 2-гидроксиэтилметакрилата и метакрилоламидгистидина и их использование для селективного извлечения ионов тяжелых металлов из водн. растворов с концентрацией 30-500 мг/л. Показано, что величина максим. сорбции ионов Cd(II), Pb(II), Hg(II) составляет соотв. 8,2; 31,5; 23,2 мг/г. Определены оптим. условия извлечения ионов в зависимости от концентрации, pH и примесей.

32.МБ.49. Изготовление поливинилиденфторидных ультрафильтрационных мембран, модифицированных наночастицами оксида алюминия, и исследование их устойчивости к загрязнению. Preparation of poly(vinylidene fluoride)(pvdf) ultrafiltration membrane modified by nanosized alumina (Al₂O₃) and its antifouling research. *Yan Lu, Li Yu Shui, Xiang Chai Bao.* Polymer. 2005. 46, № 18, с. 7701–7706. Англ.

Органические-неорганические композитные мембраны (МБ) изготавливают из дисперсий в 19%-ном растворе ПВДФ наночастиц оксида алюминия (I) при проведении процесса обращения фаз. МБ охарактеризованы по проницаемости по воде и ограничением величины молекулярного веса влажных мембран. Структура поперечного среза, диспергируемость пор на ПВ МБ и распределение наночастиц I проанализированы методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Исследовано влияние концентрации наночастиц I на проницаемость,

структуру и устойчивость МБ к загрязнению. Сделан вывод, что наноразмер частиц обуславливает значительные различия между поверхностными и внутренними свойствами МБ.

32.МБ.50. Ультрафильтрационные мембраны на основе смеси полиуретана и карбоксилированного полисульфона. I. Получение и характеристика. Polyurethane and carboxylated polysulfone blend ultrafiltration membranes. I. Preparation and characterization. *Latha C. S., Shanthanalakshmi D., Mohan D., Balu K., Kumarasamy M. D. K.* J. Appl. Polym. Sci.. 2005. 97, № 3, с. 1307–1315, 6 ил. Библ. 44. Англ.

Полисульфон функционализован карбоксилированием и смешан с ПУ (на простых ПЭФ). Смешанные мембраны (МБ) получены в присутствии и отсутствии полиэтиленгликоля ПЭГ 600 в качестве добавки и подвергнуты исследованиям с целью измерения ультрафильтрац. характеристик, таких как уплотнение, производительность по чистой воде, водосодержание и гидравлич. сопротивление. Морфологич. исследования МБ выполнены с помощью сканирующей электронной микроскопии. Проанализировано влияние состава полимера и концентраций добавок на вышеуказанные параметры, проведено сравнение результатов.

32.МБ.51. Получение ориентированных мезопористых углеродных нановолокон внутри пор мембран на основе анодного оксида алюминия. Preparation of oriented mesoporous carbon nano-filaments within the pores of anodic alumina membranes. *Cott Daire J., Petkov Nikolay, Morris Michael A., Platschek Barbara, Bein Thomas, Holmes Justin D.* J. Amer. Chem. Soc.. 2006. 128, № 12, с. 3920–3921. Англ.

Ориентированные мезопористые нановолокна получены в виде реплики мезоструктур Fe-содержащего кремнезема, осажденного внутри каналов МБ из анодного оксида алюминия. После удаления темплата образуются необычные мезофазные структуры с кольцевыми или столбчатыми мезоскопическими каналами.

32.МБ.52. Изучение методом молекулярной динамики влияния метанола на морфологию мембран на основе перфторсульфоновых иономеров. Molecular dynamics study of the methanol effect on the membrane morphology of perfluorosulfonic ionomers. *Urata Shingo, Irisawa Jun, Takada Akira, Shinoda Wataru, Tsuzuki Seiji, Mikami Masuhiro.* J. Phys. Chem. B. 2005. 109, № 36, с. 17274–17280. Англ.

Исследованы мембраны (МБ) на основе полимеров перфторсульфоновой кислоты, набухшие в 10-80 вес.% р-ре метанола (МТ), с целью оценки влияния МТ на их морфологические характеристики, такие как размер кластеров р-рителя, локализация р-рителя и структура полимера, с использованием изотермально-изобарического моделирования методом молек. динамики. При более высоких конц-ия МТ найдены менее сферические агрегаты р-рителя и более растекшаяся структура полимера из-за амфолитической природы МТ. Ясно показано, что МТ локализуется ближе к полимерной матрице, чем вода. Вода преимущественно локализуется в области кислотных головных групп, SO₃⁻, по сравнению с МТ, хотя и вода, и МТ имеют одинаковые энергии взаимодействий притяжения к кислотной группе. Обсуждается динамика р-рителя и образование водородных связей между кислородом группы SO₃⁻ и группами О-Н растворителя.

32.МБ.53. Эмульсионные жидкие мембраны: роль распределения внутренних капель по размерам в разделении толуол/н-гептан. Emulsion liquid membranes:

role of internal droplet size distribution on toluene/n-heptane separation. *Chakraborty Mousumi, Bart Hans-Jorg*. Colloids and Surfaces. A. 2006. 272, № 1–2, с. 15–21. Англ.

С использованием эмульсионных жидких мембран (МБ) типа масло/вода/масло проведены эксперименты по экстракции в статич. условиях по отделению толуола из смеси толуола и н-гептана. Систематически исследована важность переменных, влияющих на размер диспергированных капель, а также на средний диаметр внутренних капель и распределение по размерам эмульсионных глобул, включая силу перемешивания в процессе образования эмульсии, конц-ию поверхностно-активного вещества, объемное отношение поверхностно-активного в-ва в растворе, конц-ию переносчика и состав питающей фазы.

32.МБ.54. Электропроводность мембраны МА-14 и межфазная разность потенциалов в электромембранной системе МА-41/Gly+NaOH. Дьячкова Н. Г., Загородных Л. А., Паршина А. В., Бобрешова О. В.. Сорбц. и хроматогр. процессы. 2006. 6, № 1, с. 130–138. Рус.

Проведено исследование удельной электропроводности мембраны и межфазной разности потенциалов в системе, содержащей анионообменную мембрану МА-41 и щелочные растворы глицина. Получены зависимости межфазной разности потенциалов и удельной электропроводности мембраны от аналитической концентрации глицина в 0,001 М растворе гидроксида натрия. Сделано предположение о том, что реакция депротонирования анионов глицина, протекающая в фазе ионообменника, продуцирует ионы гидроксидов, которые увеличивают электропроводность фазы мембраны и межфазную разность потенциалов в системе.

32.МБ.55. Зависимость плотности потока пермеата от площади первапорационных мембран. Агеев Е. П., Матушкина Н. Н., Вихорева Г. А., Федотов Ю. А.. Сорбц. и хроматогр. процессы. 2006. 6, № 1, с. 55–61. Рус.

Высказано и экспериментально проверено утверждение, что механически напряженное состояние первапорационных мембран в экспериментальных установках зависит от их площади. Это обстоятельство может приводить к различным значениям плотности потоков пермеата. В качестве мембран использовались пленки из полиэтилентерефталата, ароматических сульфатсодержащих полиамидов и хитозана. Модельные бинарные растворы содержали компонент, в котором полимер хорошо набухает, а второй компонент такими свойствами не обладал. Таким образом, изменяя концентрацию разделяемого раствора, можно было регулировать степень набухания. Плотность потока пермеата только в одном случае не зависела от площади, а во всех остальных - она возрастала с увеличением площади мембраны и степени ее набухания..

32.МБ.56. Термодинамические свойства таллил- и фенилсиланов. Зеленина Л. Н., Чусова Т. П., Стенин Ю. Г., Баковец В. В.. Ж. физ. химии. 2006. 80, № 2, с. 199–203. Рус.

Методом сканирующей калориметрии получены энтальпии плавления $C_6H_5SiH_3$, $C_6F_5Si(CH_3)_3$ и $(C_6F_5)_4Si$. Статическим методом с использованием мембранных нуль-манометров измерено давление над конденсированными фазами таллилсилана $4-CF_3C_6F_4SiCH_3$, фенилсилана $C_6H_5SiH_3$ и пентафторфенилсиланов: $C_6F_5SiCH_3$, $(C_6F_5)_2Si(CH_3)_2$, $(C_6F_5)_4Si$. Рассчитаны аппроксимирующие уравнения зависимости давления насыщенного пара от температуры, энтальпии и энтропии процессов парообразования.

32.МБ.57. Особенности электротранспортных свойств композитных мембран ПАНИ/МФ-4СК в рас-

творах серной кислоты. Березина Н. П., Кубайси А. А.-Р.. Электрохимия. 2006. 42, № 1, с. 91–99. Библ. 29. Рус.

Представлен методологический подход для оценки проводящих, диффузионных и селективных свойств перфторированных мембран МФ-4СК, а также композитов с полианилином (ПАНИ) на их основе - ПАНИ/МФ-4СК. Исследование этих свойств в растворах NaCl и H_2SO_4 позволило выявить роль природы противоионов и коионов в процессах электро- и массопереноса. Показано, что мембраны в протонной форме имеют высокую селективность и в среднем в 3.5 раза большую электропроводность, чем в натриевой форме как для исходных, так и для композитных мембран. Диффузионная проницаемость, напротив, в 4 раза меньше, в соответствии с изменением знака заряда иона, определяющего массоперенос (коионы Cl^- или SO_4^{2-}). В рамках модельных представлений о структуре ионообменных мембран определены транспортно-структурные параметры перфторированных мембран МФ-4СК и композитов ПАНИ/МФ-4СК в растворах H_2SO_4 для степени насыщения ПАНИ 25%. Установлено, что ароматические цепи ПАНИ, локализованные в водных растворах темплатной матрицы, оказывают тормозящее действие на диффузионный перенос через композитные пленки. При этом электропроводность и числа переноса для композитных мембран как в NaCl, так в H_2SO_4 практически не изменяются.

32.МБ.58. Структурные и морфологические исследования электрохимически синтезированных полиакриламидных ультрафильтрационных мембран. Карпенко М. А., Колзунова Л. Г., Карпенко А. А.. Электрохимия. 2006. 42, № 1, с. 100–109. Библ. 18. Рус.

Методами световой микроскопии (дифференциальный интерференционный контраст), атомной силовой и сканирующей электронной микроскопии исследована морфология и надмолекулярная структура полиакриламид-формальдегидной ультрафильтрационной мембраны, синтезированной методом электрополимеризации мономеров. Установлено, что мембрана является асимметричной и состоит из двух слоев: плотного прикатодного (селективного) и рыхлого матричного. Предложен механизм формирования слоев. Исследована микрогеометрия поверхности пленок. Изучена зависимость толщины сформированной мембраны, барьерного слоя и коэффициента линейного расширения пленок от условий электрополимеризации.

32.МБ.59. Влияние гетерогенной реакции протонирования на транспорт аминокислоты в системах с катионитовыми мембранами и солянокислыми растворами глицина. Загородных Л. А., Бобрешова О. В., Кулинцов П. И., Аристов И. В.. Электрохимия. 2006. 42, № 1, с. 68–71. Библ. 11. Рус.

С использованием метода вращающегося мембранного диска исследован электромассоперенос катионов в электромембранных системах с катионитовой мембраной МК-40 и водными солянокислыми растворами глицина. Определены предельные плотности тока и выявлены лимитирующие стадии переноса катионов в данных системах. Показана возможность увеличения электромассопереноса глицина вследствие протекания гетерогенной реакции протонирования его цвиттер-ионов. Выявлено влияние состояния поверхности мембраны на кинетические закономерности транспорта катионов в электромембранной системе с солянокислыми растворами глицина.

32.МБ.60. Транспорт иона калия валиномицином через Hg-поддерживаемый липидный бислой. Ро-

tassium ion transport by valinomycin across a Hg-supported lipid bilayer. *Becucci Lucia, Moncelli Maria Rosa, Naumann Renate, Guidelli Rolando*. J. Amer. Chem. Soc.. 2005. 127, № 38, с. 13316–13323, 8 ил.. Библ. 11. Англ.

Биомиметическая мембрана, состоящая из липидного бислоя, привязанного к ртутному электроду через гидрофильную связку, была исследована в водном растворе KCl методами хронокулометрии со ступенчатым изменением потенциала и электрохимической импедансной спектроскопии в отсутствие и в присутствии ионофора валиномицина. Импедансный спектр в интервале частот от 1×10^{-2} до 1×10^5 Гц удовлетворительно описывается серией из четырех RC-контуров. Не зависящие от частоты сопротивления и проводимости липидного слоя и гидрофильной связки показали максимум при изменении потенциала. Для объяснения полученных данных использована модель электрофицированной границы раздела.

32.МБ.61. Электрохимическое осаждение Ni(OH)₂ и Fe-допированных Ni(OH)₂ трубок. Electrochemical deposition of Ni(OH)₂ and Fe-doped Ni(OH)₂ tubes. *Chou Shulei, Cheng Fangyi, Chen Jun*. Eur. J. Inorg. Chem.. 2005, № 20, с. 4035–4039, 8 ил.. Библ. 42. Англ.

Электрохимическое осаждение Ni(OH)₂ и Fe-допированных Ni(OH)₂ трубок проводили в пористые мембраны из оксида алюминия в обычных условиях. РДА, СЭМ, ТЭМ, РФЭС и др. исследования показали образование однородных Ni(OH)₂ и Fe-допированных Ni(OH)₂ трубок с внутренним диаметром 150-180 нм, толщиной стенки 20-30 нм и длиной 60 мкм. Этот темплатный метод электрохимического осаждения может быть использован для синтеза других микро- или нанотрубок, проволок или стержней.

32.МБ.62. Современные способы обработки воды для молочной промышленности. Modern treatment of process water for dairies. *Sorensen Poul Erik*. Dan. Dairy and Food Ind.-Worldwide. 2005, № 14, с. 24–25. Библ. 2. Англ.

Рассмотрены требования к качеству технологической воды, используемой в молочной промышленности, способы обработки сырой воды для удаления взвесей, окрашенных веществ и др. примесей, а также способы очистки воды с помощью мембран и ионообменных смол.

32.МБ.63. Методология анализа спиральной модульной секции. Применение к мембране типа PES для ультрафильтрации сепарированного молока. Methodology of analysis of a spiral-wound module. Application to PES membrane for ultrafiltration of skimmed milk. *Begoin Lilian, Rabiller-Baudry Murielle, Chaufer Bernard, Faille Christine, Blanpain-Avet Pascal, Benezech Thierry, Doneva Teodora*. Desalination. 2006. 192, № 1–3, с. 40–53. Англ.

Исследована методология для определения характеристики и положения тонкого слоя необратимого загрязнения в спиральной ультрафильтрационной мембране при использовании ряда физико-химич. методов, в частности применение растрового электронного микроскопа и метода EDX, растрового электронного микроскопа и метода FES, преобразующей инфракрасной спектроскопии Фурье и метода ATR, а также метода AFM. Детально описано применение этой методологии к анализу спиральной мембраны типа PES для ультрафильтрации сепарированного молока после 4 лет производства на французском молокозаводе. По анализам видно, что все части спиральной модульной секции неодинаково загрязняются и очищаются. Изображения, полученные с помощью растрового элек-

тронного микроскопа и методом EDX, показывают, что необратимые и неизбежные загрязнения располагаются вблизи оси сборника прошедшей через фильтр жидкости, независимо от входных и выходных отверстий мембраны. Значительные различия наблюдаются между внутренними, наружными и средними листами спиральной мембраны, что, по-видимому, тесно связано с распределением скоростей движения жидкости в спиральной мембране. Важное значение имеет сравнение этих анализов с новыми расчетными данными и динамике жидкости, имеющими отношение к сложной геометрии. форме спиральной мембраны. Такой метод приведет к улучшению очистки данных систем.

32.МБ.64. Основные результаты и направления НИОКР отдела мембранной технологии. *Кудряшов В. Л.* Пр-во спирта и ликероводоч. изделий. 2006, № 2, с. 14–15. Рус.

32.МБ.65. Кинетика твердофазного синтеза и свойства свинцосодержащих ниобатов со структурой пироклора. *Подкорытов А. Л., Кудачева С. Р., Соколова Е. В., Штин С. А., Ашихмин Д. Н.* Ж. неорганической химии. 2006. 51, № 1, с. 52–57. Библ. 13. Рус.

Методом изотермической термогравиметрии с привлечением формально-кинетического анализа установлены основные закономерности синтеза твердых растворов $(Pb_{1-x}Sr_x)_2Nb_2O_7$ и $(Pb_{1-x}Ba_x)_2Nb_2O_7$ со структурой пироклора. Изучены устойчивости и электротранспортные свойства синтезированных тройных ниобатов, что позволило апробировать данные материалы в качестве электродно-активных веществ мембран ионоселективных электродов.

32.МБ.66. Мембранные технологии водоочистки. *Иванов М.* Аква-Терм. 2005, № 2, с. 44–46, 4 ил., 1 табл. Рус.

Применяемые в обработке воды мембранные технологии разделяют на микрофильтрацию, ультрафильтрацию, нанофильтрацию, обратный осмос и диализ. Главная область применения микрофильтрации - получение стерильной воды и осветление растворов. Для этой технол. активно используют трековые мембраны, полученные облучением полимерных пленок потоком тяжелых ионов с последующим травлением щелочью. С помощью ультрафильтрации разделяют коллоидные растворы и растворы высокомолекулярных соединений, получают концентраты фруктовых соков, молока, отделяют белки из молочной сыворотки, кровяной плазмы и т. д. В установках водоочистки такая технология позволяет удалять из воды бактерии и вирусы. Метод нанофильтрации стал широко применяться сравнительно недавно. В качестве фильтрующих сред для его реализации используются материалы, полученные с помощью нанотехнологий, в частности, фильтры на основе волокон диаметром несколько нанометров. Другой пример - композитные мембраны, изготовленные на основе трековых путем напыления слоя металла или кварца толщиной 10-100 нм. Эффективный диаметр пор в этом слое - 4 нм. В зависимости от типа мембранные фильтровальные установки могут применяться для опреснения воды, ее обессоливания и доочистки. Способность соответствующих мембран задерживать вирусы и бактерии активно используется при обеззараживании питьевой воды и очистке стоков.

32.МБ.67. Удаление из сточных вод тяжелых металлов с применением мицеллярно усиленного процесса ультрафильтрации. *Inverted polarity micellar enhanced ultrafiltration for the treatment of heavy metal polluted waste-*

water. *Hankins Nick, Hilal Nidal, Ogunbiyi Oluwaseun O., Azzopardi Barry*. Desalination. 2005. 185, № 1–3, с. 185–202. Англ.

Сообщается, что для удаления из промышленных СВ тяжелых металлов могут применяться мицеллярно усиленные методы мембранного фильтрования, в данном случае это ультрафильтрация, модельным загрязнителем является цинк. В соответствии с приводимым механизмом в СВ с тяжелыми металлами добавляется анионоактивный ПАВ (в данном примере это додецилсульфат натрия), этот ПАВ образует мицеллы, которые захватывают ионы металлов. К недостаткам метода относится то, что мицеллы образуют на поверхности мембраны гелеобразный слой, который увеличивает сопротивление фильтрованию. Предлагается вместе с ПАВ дозировать алюминий в составе оксида алюминия, который играет роль флокулянта, он переходит в состав мицеллы, которые приобретают качество флокулянта и не осаждаются на поверхности мембраны.

32.МБ.68. Очистка сточных вод, содержащих масляные эмульсии, в процессе микрофильтрации. Separation of water in oil emulsions using microfiltration. *Ezzati Abolfazl, Gorouhi Elham, Mohammadi Toraj*. Desalination. 2005. 185, № 1–3, с. 371–382. Англ.

Сообщается, что промышленные СВ содержали эмульгированные масла в количестве 0,2–0,8%, в лабораторных экспериментах для их удаления применялась мембрана для микрофильтрации из гидрофобного материала с размером пор в среднем 0,45 мкм. С целью минимизации количества опытов было проведено планирование эксперимента, на 4 уровнях изменялись значения 4 параметров: содержание эмульгированных масел в СВ, величина трансмембранного давления, температура и время обработки в фильтровальном модуле. Установлено, что с увеличением содержания масел снижается величина трансмембранного потока, таким же образом сказывается снижение времени пребывания и увеличение трансмембранного давления, величина температуры может быть использована как эффективный фактор оптимизации процесса фильтрования.

32.МБ.69. Влияние размера пор носителя на целостность микрофильтрационных мембран из Al_2O_3 . Liu Youzhi, Xie Wuxi, Zhang Fang, Yang Yiwei, Zhang Wenjun, Gu Lei (Китай, Technology and Research Center of Chemical Engineering, North Univ. of China, Taiyuan 030051, Shanxi). Huagong xuebao=J. Chem. Ind. and Eng. (China). 2005. 56, № 7, с. 1375, 7 ил. Библ. 9. Кит.; рез. англ.

Процесс, основанный на взвешенных частицах, использован для осаждения микрофильтрационных мембран из Al_2O_3 на носителе $\alpha-Al_2O_3$; изучены носители $\alpha-Al_2O_3$ с четырьмя различными размерами пор. Полученные результаты показывают, что мембраны без трещин м. б. изготовлены с гладкой поверхностью носителя и полным соответствием между размерами частиц суспензии и размером пор носителя. Данные испытаний показывают, что предельное отношение между размером пор носителя и частицами суспензии составляет 10. При отношении $>10^\circ$ на поверхности мембраны образуются трещины, пористость снижается, и распределение пор по размерам становится в широких пределах. При отношении <10 на свободной поверхности мембраны образуются трещины, пористость возрастает и распределение пор по размерам становится в узких пределах.

32.МБ.70. Применение мембраны с натриевой проводимостью в топливных элементах с прямым использованием метанола. Application of sodium conduct-

ing membranes in direct methanol alkaline fuel cells. *Yu E. H., Scott K., Reeve R. W.* (School of Chemical Engineering & Advanced Materials, University of Newcastle upon Tyne, Newcastle upon Tyne, NE1 7RU, United Kingdom). J. Appl. Electrochem.. 2006. 36, № 1, с. 25–32. Англ.

Изучен щелочной ТЭ с прямым использованием метанола, работающий на мембране с натриевой проводимостью. Представлена оценка ТЭ с применением мембранно-электродной сборки с углеродной основой и платиновым катализатором; использованы мембраны Nafion 117 и Nafion 112. Изучена также мембранно-электродная сборка с химически осажденной платиной на поверхности мембраны (без электродной основы). Проведено сравнение этих двух видов мембранно-электродныхборок. Показано, что более высокие характеристики достигнуты у мембранно-электродной сборки с использованием на электроде углеродной основы с платиновым катализатором. В целом для щелочного ТЭ с прямым использованием метанола использованные мембраны практически мало пригодны.

32.МБ.71. Влияние капиллярных сил в пористых электродах на вольт-амперную характеристику топливных элементов с полимерной мембраной. Накоряков В. Е., Гасенко В. Г. (Россия, Институт теплофизики СО РАН, г. Новосибирск). Теор. основы хим. технол.. 2006. 40, № 2, с. 130–140. Библ. 8. Рус.

Создана математич. модель топливных элементов (ТЭ) с полимерной мембраной, адекватно учитывающей транспортные потери, которые (авторы считают) связаны с проявлением капиллярных сил в гидрофобных порах катода. Показано, что учет капиллярных сил в несмачиваемых порах пористого катода ТЭ с тв. полимерным электролитом в приближении Леверетта привел к появлению дополнительной вододиффузионной области, расположенной на границе катода и каталич. слоя, которая в гомогенном приближении интерпретируется как тонкая пленка жидкости, сравнимая по толщине с размерами каталич. слоя и зависящая от параметров аппроксимации функции Леверетта. Вододиффузионная область оказывает большее сопротивление диффузии кислорода на его пути в зону реакции, чем газодиффузионная область. Толщина пленки жидкости вододиффузионной области нелинейным образом зависит от плотности тока в ТЭ, поэтому с возрастанием плотности тока диффузионное сопротивление пленки, а следовательно и транспортные потери кислорода, начинает резко увеличиваться, что приводит к быстрому падению выходного напряжения ТЭ. Найдено аналитич. решение задачи в форме нелинейного закона Тафеля для активационных потерь показало, что это решение учитывает также и транспортные потери и м. б. использовано для расчета вольт-амперных характеристик ТЭ.

32.МБ.72. Транспортные свойства и электрокинетическая характеристика амфотерного нанопористого мембранного фильтра. Transport properties and electrokinetic characterization of an amphoteric nanofilter. *Szymczyk Anthony, Sbai Mohammed, Fievet Patrick, Vidonne Alain*. Langmuir. 2006. 22, № 8, с. 3910–3919. Англ.

С помощью гомогенной модели SEDE (стерического, электрического и диэлектрического исключения) исследованы транспортные свойства трубчатого нанопористого мембранного фильтра с амфотерными свойствами. В рамках этой одномерной модели разделение растворенных веществ является следствием эффектов переноса (описанных с помощью расширенных уравнений Нернста-Планка) и межфазных явлений, включающих пространственное затруднение, эффект

Доннана и диэлектрическое исключение (выраженное в терминах диэлектрического эффекта Борна, который связан с понижением диэлектрической константы ϵ -ра внутри наноразмерных пор, а также с взаимодействиями между ионами и поляризационными зарядами, включенными в диэлектрическую границу между стенками пор и заполняющим поры раствором). Определена эффективная плотность объемного заряда мембраны из экспериментов по потенциалу тангенциального потока в сочетании с экспериментами по проводимости в ϵ -ре хлорида калия при различных значениях pH в диапазоне от 2 до 11.

32.МБ.73. Эффективные взаимодействия в системах коллоидные частицы - полупроницаемая мембрана. Effective interactions in colloid-semipermeable membrane systems. *Bryk Pawel*. *Langmuir*. 2006. 22, № 7, с. 3214–3220. Англ.

Исследованы эффективные взаимодействия между коллоидной частицей, погруженной в бинарную смесь более мелких сферических частиц, и полупроницаемой мембраной. Коллоидная частица была моделирована как большая сферическая частица, а мембрана представлена как бесконечно тонкая поверхность, которая полностью проницаема по отношению к одной более маленькой из сферических частиц и непроницаема по отношению к др. частице. В рамках теории функционала плотности оценены потенциалы обеднения и рассмотрены две различные теории приближения: простое приближение Asakura-Oosawa и точная версия White-Bear фундаментальной теории измерения.

32.МБ.74. Количественная оценка влияния ионной силы на потенциал засорения коллоидными частицами при мембранной фильтрации. Quantifying the effect of ionic strength on colloidal fouling potential in membrane filtration. *Singh Gurdev, Song Lianfa*. *J. Colloid and Interface Sci.* 2005. 284, № 2, с. 630–638. Англ.

Проведены эксперименты по ультрафильтрации для изучения потенциала засорения коллоидными суспензиями при различных значениях ионной силы и концентрации коллоидных суспензий. Найдено линейное соотношение для потенциала коллоидного засорения по отношению к логарифму параметра Дебая-Хюкеля, характеристике электрич. двойных слоев коллоидов. Эта характеристика предоставляет полезную количественную связь между потенциалом коллоидного засорения и химией воды.

32.МБ.75. Мембранный потенциал через анионообменные мембраны в системе кислого раствора. Membrane potential across anion-exchange membranes in acidic solution system. *Kimura Naomichi, Matsumoto Hidetoshi, Konosu Yuichi, Yamamoto Ryotaro, Minagawa Mie, Tanioka Akihiko*. *J. Colloid and Interface Sci.* 2005. 286, № 1, с. 288–293. Англ.

Измерен мембранный потенциал через анионообменные мембраны (МБ) в ϵ -рах H_2SO_4 и Na_2SO_4 , и экспериментальные результаты были внесены в теорию 2-1 электролитной системы, основанной на равновесии Доннана и ур-ниях потока Нернста-Планка. Для ϵ -ра Na_2SO_4 потенциал Доннана дает существенный вклад в мембранный потенциал, но для ϵ -ра H_2SO_4 диффузионный потенциал вносит существенный вклад в мембранный потенциал. Диффузионный потенциал вносит большой вклад в мембранный потенциал через анионообменную МБ АЕМ-2 с более высоким содержанием воды, чем через анионообменную МБ АЕМ-1.

32.МБ.76. Новый метод изготовления целлюлозной мембраны и определение ее характеристик. A new method for cellulose membrane fabrication and the determination of its characteristics. *Kuo Yen-Ning, Hong Juan*. *J. Colloid and Interface Sci.* 2005. 285, № 1, с. 232–238. Англ.

Представлен новый метод изготовления полупроницаемых целлюлозных мембран (МБ), основанный на регенерации целлюлозы сухой отливки МБ ϵ -цией нейтрализации. Использована приемлемая для окружающей среды процедура ϵ -рения целлюлозы, примененная для получения поливочного ϵ -ра для МБ, содержащего микрористаллическую целлюлозу, ϵ -ренную в водном ϵ -ре NaOH. Предложен новый метод сушка отливки/регенерация целлюлозы и успешно применен для получения МБ. В предложенном методе конц-ия целлюлозы в отливке МБ чрезвычайно повышена вследствие испарения воды, а глицерин использован в процессе регенерации целлюлозы для достижения мягкой реакции нейтрализации. В результате разработанного процесса образуются бездефектные МБ с одинаковой структурой. Проведены эксперименты по разделению макромолекул с различным молек. весом путем ультрафильтрации; изготовленные МБ продемонстрировали способность к просеиванию молекул с MW более 50000.

32.МБ.77. Новая нанокompозитная мембрана углерод/ZSM-5 с высоким свойством по разделению [газовой смеси] кислород/азот. A novel carbon/ZSM-5 nanocomposite membrane with high performance for oxygen/nitrogen separation. *Liu Qingling, Wang Tonghua, Qiu Jieshan, Cao Yiming*. *Chem. Commun.* 2006, № 11, с. 1230–1232. Англ.

Успешно получена новая нанокompозитная мембрана углерод/ASM-5 путем внедрения наноразмерного ZSM-5 в полимерный прекурсор (полиимид), которая показывает превосходную селективную проницаемость для разделения пары газов кислород/азот.

32.МБ.78. Моделирование перекрестноточных мембранных контакторов: массоперенос с химической реакцией. Modelling of cross-flow membrane contactors: Mass transfer with chemical reactions. *Dindore V. Y., Brilman D. W. F., Versteeg G. F.* *J. Membr. Sci.* 2005. 255, № 1–2, с. 275–289. Англ.

Исследовано применение перекрестноточных мембранных контакторов для абсорбции H_2S и CO_2 при использовании водных растворов карбоната калия в качестве растворителя. Абсорбция CO_2 и H_2S сопровождается сложными хим. реакциями, влияние которых на абсорбцию при использовании половолоконной МБ не м. б. описано известными моделями массопереноса. Разработана подробная мат. модель, включающая обратимые ионные реакции и равновесие. Исследована влияние скоростей газа и жидкости, объемных концентраций растворенного газа и жидкофазного реагента.

32.МБ.79. Полимерная нанофильтрация бинарных смесей вода-спирт: влияние состава исходной смеси и свойств мембраны на проницаемость и задержку. Polymeric nanofiltration of binary water-alcohol mixtures: Influence of feed composition and membrane properties on permeability and rejection. *Geens J., Peeters K., Van der Bruggen B., Vandecasteele C.* *J. Membr. Sci.* 2005. 255, № 1–2, с. 255–264. Англ.

Исследованы проницаемость и задержка на нанофильтрац. (NF) МБ, стойких к растворителю, бинарных смесей (вода-метанол, вода-этанол, метанол-этанол). Показано

влияние на перенос через полимерные NF Мб характеристик Мб и свойств растворителей и растворенных веществ (гидрофильность и пористость поверхности Мб, вязкость и полярность растворителя).

32.МБ.80. Влияние неорганических электролитов на ζ -потенциалы керамических микрофильтрационных мембран. Effects of inorganic electrolytes on zeta potentials of ceramic microfiltration membranes. *Zhao Yijiang, Xing Weihong, Xu Nanping, Wong Fook-Sin.* *Separ. and Purif. Technol.*. 2005. 42, № 2, с. 117–121. Библ. 18. Англ.

Исследованы электрич. свойства поверхности керамич. микрофильтрац. (MF) Мб на основе гидроксида Al. ζ -потенциал Мб определен по электроосмотич. измерениям в присутствии различных электролитов, которые наиболее часто применяются в промышленности неорг. солей. Величины ζ -потенциалов получены для широкого интервала величин pH (2-12) при ионной силе 0,01 М. С увеличением ионной силы в растворе NaCl ζ -потенциал уменьшается и изоэлектрич. точка (IEP) слабо зависит от ионной силы, что указывает на отсутствие адсорбции ионов Na⁺ и Cl⁻. Смещение IEP Мб к высоким величинам pH в растворах FeCl₃, CaCl₂ и AlCl₃ связано с адсорбцией катионов; адсорбция ионов S²⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻ смещает IEP к низким величинам pH.

32.МБ.81. Изучение мембранного биореактора, объединенного с плавающим носителем биопленки. *Chen Jianyu.* *Gongyeshui chuli=Ind. Water Treat.*. 2005. 25, № 11, с. 19–21. Кит.; рез. англ.

Разработан и исследован новый вид мембранного биореактора (MBR), в котором Мб в виде микрофильтра объединена с плавающим носителем биопленки. Новый MBR характеризуется высокими органическими нагрузками, превосходным качеством вытекающей жидкости, стабильностью при токовых нагрузках и небольшой площадью у основания. При химическом потреблении кислорода во вводимом потоке <2500 мг/л и 30%-ном объемном расходе биопленки качество вытекающей жидкости может достигать стандартов при повторном использовании сточных вод.

32.МБ.82. Разработка мембранного реактора оживленного слоя. Обратное перемешивание в газовой фазе и массоперенос из пузырька в эмульсию, исследованный с помощью индикатора и ультразвука. Development of a membrane-assisted fluidized bed reactor. 1. Gas phase back-mixing and bubble-to-emulsion phase mass transfer using tracer injection and ultrasound experiments. *Deshmukh S. A. R. K., Laverman J. A., Cents A. H. G., Van Sint Annaland M., Kuipers J. A. M.* *Ind. and Eng. Chem. Res.*. 2005. 44, № 16, с. 5955–5965. Англ.

Сконструирован лабораторный мембранный реактор оживленного слоя (MAFBR) для эксперим. проверки преимуществ данного типа аппарата с интенсифицированным массопереносом пузырек - эмульсия и пониженным обратным перемешиванием в газовой фазе. Методом ввода индикатора показан поршневой режим потока для всех исследованных режимов, что можно объяснить ролью Мб в исключении циркуляции и проникновения газа через Мб. Измерено с использованием УЗ техники распределение времени пребывания в широком диапазоне скоростей оживления для двух различных высот слоя.

32.МБ.83. Уменьшение отложений на поверхности мембран для микрофильтрации с использованием коагулянтов. *Tsuji Masahita, Naito Toshio, Miyajima Yuuko, Aoki Nobuhiro, Yamamoto Yasuhiko, Murase Koichi.* *Suido*

kyokai zasshi=J. Jap. Water Works Assoc.. 2005. 74, № 2, с. 2–10. Библ. 5. Яп.; рез. англ.

На станции водоподготовки на ступени мембранного фильтрования использовались мембраны для микрофильтрации с порами 0,1 мкм. Размер одной мембраны 180×1000 мм, общая поверхность одного модуля 275,5 м²; производительность по чистой воде 1,5-2,0 м³/м²сут. Исследовались различные способы уменьшения интенсивности отложений на мембранах, в том числе применялся окислитель в виде перманганата калия и флокулянт хлорид полиалюминия (ХПА). Установлено, что применение окислителя не обеспечивало необходимой эффективности, дозы ХПА в первых сериях опытов составляли 30 и 50 мг/л, однако это также не привело к существенному снижению количества отложений. В дальнейших исследованиях дозы ХПА составили 5, 3 и 1 мг/л. Установлено, что наибольший эффект наблюдался при дозе 1 мг/л, при этом обеспечивалась наибольшая длительность фильтроцикла, а трансмембранное давление снизилось с 30-40 до 15-20 кПа.

32.МБ.84. Половолоконные перовскитовые мембраны для обогащения воздуха кислородом. Perovskite hollow-fiber membranes for the production of oxygen-enriched air. *Wang Haihui, Werth Steffen, Schiestel Thomas, Caro Jurgen.* *Angew. Chem. Int. Ed.*. 2005. 44, № 42, с. 6906–6909. Библ. 20. Англ.

Описан новый способ обогащения воздуха кислородом с помощью перовскитовых мембран, содержащих смесь ионов и способных передавать электроны. В условиях повышенных температур и наличия небольшого градиента давления кислород воздуха может проходить через мембрану в ионной форме из области повышенного давл. в область пониженного давл. Одновременно происходит транспортировка электронов в противоположном направлении, что сохраняет электрич. нейтральность мембраны. Содержание кислорода в обработанном воздухе увеличивается до 30-50 об.%.

32.МБ.85. Регенерация углерод-углеродных композиционных мембран от 1,1-диметилгидразина. *Попов О. В., Маньшев Д. А., Островская В. М., Кравчик А. Е., Шевченко С. А.* *Крит. технол. Мембраны.* 2006, № 1, с. 16–19. Рус.; рез. англ.

Изучены различные способы регенерации углерод-углеродных композиционных мембран (УУКМ) от 1,1-диметилгидразина. Установлено, что наиболее эффективным методом регенерации УУКМ является обработка его перегретым водяным паром при температуре (280±5)° в течение 3 ч с интенсификацией процесса 5%-ым водным раствором азотной кислоты, причем многократная сорбция 1,1-диметилгидразина с последующей регенерацией УУКМ перегретым паром (10 циклов) не приводит к заметному снижению сорбционной емкости адсорбента. Показано, что в процессе регенерации происходит деструкция 1,1-диметилгидразина на малотоксичные соединения.

32.МБ.86. Новые гибридные мембраны с антибактериальными свойствами. *Финогенов Д. В., Семенова С. И.* *Хим. пром-сть сегодня.* 2006, № 3, с. 18–22. Рус.

Разработаны новые гибридные мембраны со слоем металл., серебра, а также его малорастворимых солей, нанесенных на поверхность полимерного микрофильтра. Установлено, что массообменные свойства полученных гибридных мембран практически не отличаются от свойств исходного полимерного микрофильтра. Полученные гибриды обладают бактерицидными свойствами.

32.МБ.87. Модификация полисульфоновых ультрафильтрационных мембран обработкой плазмой СО. Modification of polysulfone ultrafiltration membranes by CO plasma treatment. *Wavhal Dattatray S., Fisher Ellen R.* Desalination. 2005. 172, № 2, с. 189–205. Англ.

При обработке полисульфоновых ультрафильтрационных мембран (УФМ) плазмой СО осуществляют гидрофилизацию их ПВ. При этом угол смачивания водой обрабатываемых ПВ уменьшается до нулевого значения и не изменяется в течение нескольких месяцев старения. Угол смачивания противоположенной ПВ УФМ уменьшается с увеличением продолжительности обработки и достигает нулевого значения при продолжительности обработки >1 мин. Образующиеся при обработке плазмой функциональные группы исследованы методами рентгеноэлектронной и ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием. Показано значительное увеличение содержания кислорода при малом увеличении содержания азота на обработанных ПВ. При пропускании воды обработанные плазмой УФМ после засорения протеинами в гораздо большей степени оттапливают поток воды, чем необработанные.

32.МБ.88. Структурные, оптические и термо-механические свойства и проницаемость полимерных мембран, обработанных облучением ионами. Structural, optical, thermo-mechanical and transport properties of ion irradiated polymer membranes. *Kulshrestha Vaibhav, Awasthi Kamendra, Acharya N. K., Singh M., Bhagwat P. V., Vijay Y. K.* Polym. Bull.. 2006. 56, № 4–5, с. 427–435. Англ.

ПЭТФ-мембраны (МБ) толщиной 15 мкм облучают ионами Si^{9+} при интенсивности облучения 100 миллиэлектрон-вольт. Исследованы методами ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием и абсорбц. УФ-спектроскопии в ближней к видимой области, дифракции рентгеновских лучей, динамич. механ. анализа и по величинам газопроницаемости изменения в МБ, происходящие при облучении. Показаны значительная потеря степени кристалличности, деструкция полимерной цепи, разрушения структуры и изменения размера частиц или гранул. При облучении также увеличивается проницаемость МБ для газов, причем проницаемость по H_2 больше, чем по CO_2 , по-видимому вследствие меньшего размера молекул H_2 .

32.МБ.89. Получение хитозановых мембран для фильтрации и увеличения концентрации соединений в процессах, проводимых при повышенном давлении. Preparation of chitosan membranes for filtration and concentration of compounds under high pressure process. *Mello Renata S., Bedendo Gizelle C., Nome Faruk, Fiedler Haidi D., Laranjeira Mauro C. M.* Polym. Bull.. 2006. 56, № 4–5, с. 447–454. Англ.

Исследованы хитозановые мембраны (ХМБ) трех типов: получаемые сушкой в атмосфере аммиака; двухслойные, сшитые под действием глутарового альдегида; формируемые из водно-спиртовой смеси и высушиваемые в присутствии аммиака. Все ХМБ отливают из раствора на глянцевой бумаге и используют в процессах фильтрации при повышенном давлении. ХМБ охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и по величинам проницаемости.

32.МБ.90. Разделение смесей этилен/этан с использованием мембран в форме полого волокна, пропитанного раствором нитрата серебра. Ethylene/ethane separation and concentration by hollow fiber facilitated transport membrane module with permeation of silver nitrate solution. *Teramoto Masaaki, Shimizu Satoshi, Matsuyama Hideto,*

Matsumiya Norifumi. Separ. and Purif. Technol.. 2005. 44, № 1, с. 19–29, 9 ил.. Библ. 21. Англ.

Исследовали влияние этилена и этана из смеси газов, содержащей ~80% этилена и ~20% этана с использованием мембран в форме полого волокна, пропитанного 4М водн. раствором AgNO_3 при перепаде давл. 200–500 кПа. Показано, что концентрация этилена при этом повышается до 99,8% проницаемость мембраны по отношению к этилену $1,1 \times 10^{-4}$ моль/м²×с×кПа, селективность $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ ~375, парциальное давл. этилена 164 кПа.

32.МБ.91. Нановолокнистые мембраны, содержащие активные группы. Электроформование волокна из сополимера акрилонитрил/малеиновая кислота для иммобилизации липаз. Nanofibrous membranes containing reactive groups: Electrospinning from poly(acrylonitrile-co-maleic acid) for lipase immobilization. *Ye Peng, Xu Zhi-Kang, Wu Jian, Innocent Christophe, Seta Patrick.* Macromolecules. 2006. 39, № 3, с. 1041–1045. Англ.

Электроформованием получено полое волокно СПЛ акрилонитрил/малеиновая кислота толщиной 100–600 нм. Липазу *Candida rugosa* иммобилизуется на поверхностях, содержащих COOH -группы в присутствии 1-этил-3((диметиламинопропил)карбодиимид)гидрохлорида *N*-гидроксилсукцинила. Свойства мембран исследовали методами СЭМ. Определяли активность липазы, иммобилизованной на этом волокне. Показано, что количество иммобилизованной липазы достигает 21,2 мг/г, активность 37,6%. Липаза, иммобилизованная на волокне может использоваться при синтезе ПЭФ с образованием композитного материала.

32.МБ.92. Мембраны для разделения смеси этанол/вода в форме полых волокон из смеси поливинилового спирта/полисульфоны (ПВСп/ПЭС). Polyvinyl alcohol/polysulfone (PVA/PSF) hollow fiber composite membranes for pervaporation separation of ethanol/water solution. *Wei Yong-Ming, Xu Zhen-Liang, Qusay F. Alsalhy, Wu Kai.* J. Appl. Polym. Sci.. 2005. 98, № 1, с. 247–254, 7 ил.. Библ. 25. Англ.

Методами СЭМ исследовали морфологию мембран полученных осаждением из раствора, содержащего 29% растворенного вещества (ПВСп/ПЭС) в смеси *N*-метилпирридина с глицерином, гликолем и водой. Исследовали эффективность таких мембран при разделении смесей этанол/вода. Показано, что при разделении 95%-ного спирта при 50° коэф. $\alpha=185$, поток $J=30$ г/м² час. Мембраны имеют губчатую структуру.

32.МБ.93. Изучение газопроницаемости в латексных мембранах из натурального каучука и карбоксилированного бутадиенстирольного каучука. Gas permeation studies of natural rubber and carboxylated styrene-butadiene rubber latex membranes. *Stephen Ranimol, Thomas Sabu, Joseph Kuruvilla.* J. Appl. Polym. Sci.. 2005. 98, № 3, с. 1125–1134, 11 ил.. Библ. 37. Англ.

Изучали проницаемость газов N_2 и O_2 в пленках из НК, карбоксилированного СКК (КСКК) и комбинации НК/КСКК в зависимости от давления и состава смеси каучуков. Пленки сочетали высокие мех. свойства НК и стойкость к атмосфере и растворителем КСКК. Натуральный каучук имел более высокую газопроницаемость по сравнению с КСКК. Экспериментально определенные значения газопроницаемости коррелировали с теоретич. значениями, полученными из моделей Maxwell, Bruggeman, Botcher. Селективность по отношению к N_2 и O_2 снижалась с увеличением содержания КСКК. Сделаны попытки

найти корреляцию характеристик переноса с морфологией смеси.

32.МБ.94. Получение многослойной мембраны из полисульфона, полиэтиленоксида и силиконового каучука для разделения водорода и азота. Preparation of a novel polysulfone/polyethylene oxide/silicone rubber multilayer composite membrane for hydrogen-nitrogen separation. *Ye Zhen, Chen Yong, Li Hui, He Gaohong, Deng Maicun. Mater. Chem. and Phys.*. 2005. 94, № 2–3, с. 288–291. Англ.

Многослойная Мб полисульфон/полиэтиленоксид (ПЭО)/силиконовый каучук (САК) получена двойным покрытием полисульфонового субстрата ПЭО и СЛК. Эксперименты по газопроницаемости водорода и азота проведены при 30°. Мембраны показали высокую и устойчивую работоспособность по отношению к системе H_2/N_2 , проницаемость H_2 и N_2 составляла 49,51 и 0,601 GPU, соответственно и коэф. разделения 82,3 для H_2/N_2 был оптимальным. Полагают, что межфазный слой ПЭО действует как среда с селективной проницаемостью и является ответственной за высокий коэф. разделения H_2/N_2 , который превосходил уд. селективную проницаемость для трех изучаемых полимеров.

32.МБ.95. Наночислительные мембраны в разделение и определении гомологов поверхностно-активных веществ. *Кулапина Е. Г., Михалева Н. М., Чернова Р. К., Кулапин А. И., Овчинский В. А.* Крит. техн. Мембраны. 2006, № 1, с. 3–15. Рус.; рез. англ.

Показана возможность модифицирования поверхности мембран твердотельных потенциометрических ПАВ-сенсоров наночислительными мембранами с различным диаметром пор, что позволяет детектировать гомологи анионных, катионных и неионных поверхностно-активных веществ. Оценены количественные характеристики мембранного транспорта (проницаемости и потока ионов) в условиях диффузионного массопереноса и постоянного тока, а также разделяющая способность пластифицированных поливинилхлоридных ионообменных и наночислительных мембран. Проницаемости и потоки ионов для наночислительных мембран принимают более высокие значения, чем для ионообменных мембран. Для наночислительных мембран проницаемости и потоки ионов зависят от природы порообразователя, что позволяет проводить разделение гомологов анионных, неионных ПАВ в многокомпонентных смесях. С использованием наночислительных мембран удается разделить бинарные смеси гомологов ионных ПАВ.

32.МБ.96. Новые мембраны с углеродными молекулярными ситами, полученные из полифениленоксида и его производных, для газоразделения. Novel carbon molecular sieve membranes derived from poly(phenylene oxide) and its derivatives for gas separation. *Yoshimune Miki, Fujiwara Ichiro, Suda Hiroyuki, Haraya Kenji. Chem. Lett.*. 2005. 34, № 7, с. 958–959, 2 ил.. Библ. 6. Англ.

Получены мембраны с углеродными молекулярными ситами как полыми волокнами с использованием полифениленоксида и его функционализированных производных. Описаны свойства газопереноса мембран для He , H_2 , CO_2 , O_2 и N_2 и разделительные свойства.

32.МБ.97. Рафинация растительного масла с помощью микропористой мембраны. Degumming of vegetable oil by microporous membrane. *De Moura M. L. N.,*

Goncalves A. G., Cunha Petrus J. C., Viotto L. A. J. Food Eng.. 2005. 70, № 4, с. 473–478. Англ.

Рафинация масла проводилась с помощью ультрафильтрованной мембраны из полиэфирсульфона. Использовалось как нерафинированное масло, не содержащее растворителя, так и мисцелла соевое масло/гексан (1:3). Масло, не содержащее растворителя, характеризовалось меньшей скоростью пермеата вследствие большей вязкости по сравнению с мисцеллой. При использовании мисцеллы удаляется до 89% фосфолипидов. Значительные изменения отмечены для таких параметров, как цвет масла и содержание свободных жирных кислот. Изученный метод, как показано, является альтернативой традиционному процессу рафинирования, применяемому в настоящее время.

32.МБ.98. Применение микро-ультрафильтрации для очистки вод поверхностных источников. *Шиненкова Н. А., Поворов А. А., Ерохина Л. В., Наследникова А. Ф., Дубяга В. П., Дзюбенко В. Г., Шишова И. И., Солодихин Н. И., Lipp Pia, Witte Marco.* Крит. техн. Мембраны. 2005, № 4, с. 21–25. Рус.; рез. англ.

В результате полупромышленных испытаний пилотной установки для очистки поверхностных вод в режиме, тупиковой фильтрации с периодической обратноточной промывкой подтверждена возможность организации этого процесса с использованием рулонных мембранных элементов на основе полимерных микро-ультрафильтранных мембран, причем удельная производительность совпадает с ранее определенной для капиллярных мембран и составляет 80–100 л/м² час для разного типа мембран. По результатам работы оформлено техническое задание на проектирование опытно-промышленной установки производительностью 100 м³/час.

32.МБ.99. Протонпроводящие мембраны типа “Nuflon Ion” для топливных элементов. Nuflon ion membranes for fuel cells. *Arcella Vincenzo, Troglia Claudio, Ghielmi Alessandro.* Ind. and Eng. Chem. Res.. 2005. 44, № 20, с. 7646–7651. Англ.

Сообщается о разработке нового типа гидрофильных протонпроводящих мембран “Nuflon Ion”, которые м. б. использованы в топливных элементах в качестве тв. полимерного электролита. Материал мембраны представляет собой сополимер тетрафторэтилена и перфторсульфония-фторидвинилового эфира с короткими боковыми цепями. Термостойкость данного материала позволит повысить допустимую рабочую температуру топливного элемента. Характеристики мембран описанного типа сопоставлены с характеристиками др. перфторированных мембран.

32.МБ.100. Взаимодействия частица-частица в обычном фильтративном течении: модельные имитации. Particle-particle interactions during normal flow filtration: Model simulations. *Kim Myung-man, Zydhey Andrew L.* Chem. Eng. Sci.. 2005. 60, № 15, с. 4073–4082. Англ.

Хотя вычисления траекторий частиц ранее использовались при анализе характеристик мембранных систем, эти исследования пренебрегали эффектами взаимодействий частица-частица. Перемещение частиц оценивалось путем численного интегрирования уравнения, объясняющего комбинированные воздействия электростатич. отталкивания, усиления гидродинамич. торможения, Броуновской диффузии и межчастичных сил. В отсутствие Броуновских сил частицы не способны входить в поры, если сила торможения, связанная со скоростью фильтрования, не может преодолеть электростатич. отталкивания. Присутствие второй частицы изменяет траектории частиц, вынуж-

дая частицы достигают положений равновесия, размещенные симметрично относительно центральной оси поры. Межчастичные силы могут эффективно вытолкнуть частицу через энергетический барьер, значительно уменьшая величину критич. скорости фильтрования, требуемой для переноса частицы. Броуновские силы также дают возможность частицам входить в поры, причем перенос частиц увеличивается при возрастании скорости фильтрования.

32.МБ.101. Разработка и экспериментальная проверка модели неустойчивого состояния для ультрафильтрации в емкостных реакторах непрерывного действия. Development and experimental checking of an unsteady-state mode for ultrafiltration continuous tank reactors. Bodalo Antonio, Gomez Jose L., Gomez Elisa, Maximo Fuensanta M., Montiel Claudia M.. Chem. Eng. Sci.. 2005. 60, № 15, с. 4225–4232. Англ.

Сформулирована математич. модель, применимая к анализу, конструированию и моделированию гомогенных процессов ферментирования при ультрафильтрации в мембранном реакторе. В модели разработана конструкция уравнений неустойчивого состояния, включая модель первого порядка для представления кинетики дезактивации фермента. Для проверки модели использовалась экспериментальная система для стереоспецифич. гидролиза N-ацетил-DL-бутирина, катализуемого L-аминоацелазой, чтобы получить L-бутирин и немодифицированный N-ацетил-D-бутирин. Эксперименты выполнялись при pH 7,0 и 50°C, используя два различных расхода (1,0 и 1,5 см³/мин), три различных концентрации субстрата на входе в реактор (25, 50 и 100 ммоль/дм³ N-ацетил-L-бутирина) и два различных способа запуска. При сравнении экспериментальных данных с теоретически прогнозируемыми статистический анализ выявил пригодность модели и точность вычисленных констант.

32.МБ.102. О новых подходах к решению проблемы обеспечения населения России питьевой водой. Поляков Л. В., Фрог Н. П.. Мелиор. и вод. х-во (Россия). 2005, № 2, с. 19–22. Рус.

Показано, что водопроводное хозяйство нашей страны находится в глубоком кризисе. В России нет ни одной централизованной системы водоснабжения, которая подавала бы населению питьевую воду, соответствующую хотя бы требованиям СанПиН 2.1.4.1074-1. Многие специалисты пришли к выводу, что в централизованных системах нельзя довести воду до питьевой кондиции. Предложено принять концепцию, основанную на широком использовании автономных систем доочистки водопроводной воды и приготовления воды питьевой в местах ее непосредственного потребления. Воду, подаваемую населению на хозяйственно-питьевые нужды, следует поделить на воду для питья и приготовления пищи (ее расход составляет 5-12 л на человека в сутки) и воду на бытовые нужды (100 л и более на человека в сутки, в зависимости от степени благоустройства жилья). В 1998 г. ПО “Совинтервод” (г. Москва) для оборудования автономных систем разработал систему универсальных модулей для установок приготовления питьевой воды (УППВ). В ее модулях реализованы последние достижения в мембранных технологиях и процессах озон-сорбции. Технологич. схема УППВ предусматривает приготовление питьевой воды в физиологич. отношении полноценной и отвечающей требованиям высшей категории качества (СанПиН 2.1.4-1116-02).

32.МБ.103. Фильтры для очистки воды на трековых мембранах - продукт высоких технологий. Мака-

ренков В. И., Суранович В. Н.. Чист. город. 2005, № 4, с. 39–41. Рус.

Фильтры на трековых мембранах (МБ) разработаны >20 лет назад на предприятиях Минабоша России и с точки зрения науки о фильтрации являются идеальным материалом для очистки жидкостей и газов от микропримесей (пыли, взвесей, бактерий и т. д.). По существу для трековых МБ характерен “ситовый” механизм задержания микрочастиц. Трековые МБ характеризуются исключительно малой дисперсией пор по размерам (5-10%), высокой селективностью и производительностью, имеют низкую адсорбционную способность по отношению к вирусам, клеткам, биополимерам, практически не содержат компонентов, способных мигрировать в фильтрат. Процесс фильтрации протекает на поверхности трековой МБ, и размеры пор при фильтрации не меняются. В Физико-энергетич. институте (г. Обнинск) созданы ускорительная и реакторная технологии получения трековых МБ “РЕАТРЕК”, при которых обеспечивается изотропное угловое распределение пор в полимерной матрице. В настоящее время МБ “РЕАТРЕК” обеспечивают более высокие тактико-технич. характеристики, чем существующие аналоги. Качественно новыми свойствами являются высокая пористость (до 15%) и уникальная селективность, достигаемые за счет улучшения микроструктуры. Поскольку поверхность трековой МБ является гладкой (зеркальной), образовавшийся на ней “химико-бактериологич.” налет при регенерации смывается тангенциальным потоком воды, что предусмотрено конструкцией фильтрующего элемента. Кишечная палочка, сальмонелла, холерный вибрион, штамм чумы отфильтровываются на трековых МБ полностью.

32.МБ.104. Опыт контроля качества мембранных фильтров для санитарно-микробиологических исследований воды. Ахапкина Е. Н., Тьмчук С. Н., Спиридонова Е. Ю., Ларин В. Е. (Россия, Аналитический центр контроля качества воды ЗАО “РОСА”, Москва). Гигиена и сан.. 2005, № 1, с. 71–73. Библ. 4. Рус.

Процедура контроля качества мембранных фильтров (МФ), обязательная для аккредитованных в области исследования воды лабораторий, регламентирована МУ 2.1.4.1057-01 “Организация внутреннего контроля качества санитарно-микробиологич. исследований воды” (I). Согласно (I) качество МФ контролируется по проценту извлекаемости/удержания - комплексному показателю, позволяющему оценить суммарные потери при посеве способом мембранной фильтрации по сравнению с прямым поверхностным посевом. В качестве эталонного штамма рекомендован штамм Escherichia coli M7-02. Однако, результаты испытаний показали наличие у штамма E. coli M17-02 повышенной чувствительности к неизвестным компонентам материала мембран ряда производителей или к результату их взаимодействия с питательными средами. Очевидно, что МФ в системе микроорганизм-МФ-питательная среда не является инертным механич. ситом, а оказывает влияние на ростовые и культуральные свойства бактерий. Предложено: 1) заменить рекомендованный (I) для контроля МФ штамм E. coli M17-02 другим, напр. непатогенным E. coli ATCC 11775, показавшим удовлетворительные результаты в испытаниях и используемым зарубежными производителями МФ для контроля продукции; 2) дополнить контролируемые показатели качества МФ определением степени уменьшения линейных размеров мембран после стерилизации; 3) дополнить контролируемые показатели качества МФ определением сливного

роста, поскольку в ряде случаев указанное свойство МФ исключало возможность количественного учета выросших колоний тестового штамма.

32.МБ.105. Применение мембранной технологии в очистке сточных вод. *Huang Ying, Wang Li.* Gongyeshui chuli=Ind. Water Treat.. 2005. 25, № 4, с. 8–11. Библ. 17. Кит.; рез. англ.

Рассмотрены метод обратного осмоса, ультрафильтрации, микрофильтрации, нанофильтрации и электролиза в очистке природных и сточных вод. Ожидается быстрый рост и увеличение роли мембранных технологий в очистке воды в 21 веке.

32.МБ.106. Удаление загрязнений из сточных вод мембранной дистилляцией. *Pollutants removal from wastewaters through membrane distillation. Boi Cristiana, Bandini Serena, Sarti Giulio Cesare.* Desalination. 2005. 183, № 1–3, с. 383–394. Англ.

Процесс мембранной дистилляции использовали для удаления летучих соединений таких как ацетон и этанол. Использовали гидрофобные мембраны. Исследовано влияние температуры, состава и скорости прохождения жидкости и газа.

32.МБ.107. Разделение эмульсии масло/вода с помощью нанофильтрационной мембранной технологии. *Park E., Barnett S. M.* Вода и экол.: пробл. и решения. 2005, № 4, с. 53–65, 81–82. Библ. 12. Рус.

Результаты периодических ультра- и нано-фильтрационных концентрационных тестов показывают, что нанофильтрация способна эффективно обрабатывать хладагенты (смазочно-охлаждающую эмульсию) предприятия по механической обработке. Модель массопереноса хорошо соответствует поведению потока. При низких давлениях нанофильтрационный расход был слегка снижен, главным образом из-за высокого мембранного сопротивления нанофильтра. Тем не менее, при высоких рабочих давлениях коэффициент массопереноса нанофильтрации увеличивался, тогда как коэффициент массопереноса ультрафильтрации уменьшался. Помимо очень высокой степени улавливания в пермеате нанофильтрации по сравнению с пермеатом ультрафильтрации наблюдались более низкие значения ХПК и электропроводности; качество пермеата нанофильтрации имело сходство с качеством пермеата ультрафильтрации незадолго до окончания концентрационного цикла.

32.МБ.108. Выделение галогенидов из щелочных растворов при гидрометаллургическом получении цинка. Часть 2. Выделение с помощью нанофильтрации. *Abtrennung von Halogeniden aus alkalischen Prozesslösungen der hydrometallurgischen Zinkgewinnung. Teil 2. Abtrennung durch Nanofiltration. Mishina Olga, Stelter Michael, Bombach Hartmut, Niederschlag Elke.* Erzmetall. 2006. 59, № 1, с. 19–25. Нем.; рез. англ.

Исследована эффективность применения мембранной нанофильтрации для выделения хлоридов и фторидов из сильно щелочных растворов карбоната натрия при гидрометаллургич. получении цинка. В качестве мембран использовались производимые различными фирмами мембраны на основе полиэтерсульфонатов. Показано, что нанофильтрация в принципе вполне пригодна для выделения галогенидов из сильно щелочных растворов карбоната натрия. Изучены различные факторы (природа мембран, температура, содержание карбоната в растворе, давление), влияющие на работу мембран.

32.МБ.109. Новые углеводородные мембраны компании PolyFuel для малогабаритных топливных

элементов. *PolyFuel's hydrocarbon membrane breakthrough. Adv. Fuel Cell Technol.. 2005. 9, № 5, с. 4. Англ.*

Компания PolyFuel Inc. (Калифорния, США) разработала новый вид углеводородной мембраны для применения в конструкциях портативных ТЭ. Новая мембрана обеспечивает большую гибкость технологии производства ТЭ. Это будет первая углеводородная мембрана, которая позволит заменить фторуглеродную мембрану Nafion® фирмы DuPont. Новые мембраны специально предназначены для портативных ТЭ. Их применение позволит конструировать более миниатюрные, легкие, недорогие ТЭ, обладающие высокой надежностью и большим сроком службы, чем ТЭ с обычными фторуглеродными мембранами Nafion.

32.МБ.110. Толстые и макропористые мембраны из анодного алюминия для композитов со самосмазывающей поверхностью. *Thick and macroporous anodic alumina membranes for self-lubricating surface composites. Wang Hui, Wang Haowei.* Appl. Surface Sci.. 2005. 249, № 1–4, с. 151–156. Англ.

Толстые пленки из анодного алюминия, полученные в серной и в щавелевой кислотах, обычно макропористы, в то время как в фосфорной кислоте получаются очень тонкие макропористые пленки. В данной работе на основе раствора фосфора успешно изготовлены толстые и макропористые слои алюминия. Проведены детальные исследования процесса анодирования в растворе этого соединения.

32.МБ.111. Изготовление пористых мембран химическим травлением тяжелыми ионами β -ПВДФ-пленок. *Making porous membranes by chemical etching of heavy-ion tracks in β -PVDF films. Grasselli M., Betz N.* Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res. B. 2005. 236, № 1–4, с. 501–507. Нидерл.

Пористые мембраны изготовляют облучение ПВДФ-пленок ионами Sn при энергии облучения 2,85 МэВ/нуклеон с выдержкой в условиях окисления перманганатом в различных щелочных средах. Образование функциональных групп при окислении показано методами ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием и УФ-спектроскопии в ближней к видимой области. Показано, что формирование пор протекает в две стадии. Первоначально в результате дегидрохлорирования в щелочных средах происходит образование двойных связей. Затем под действием перманганата происходит их окисление. Варьированием температуры и продолжительности травления диаметр пор изменяют в пределах до 500 нм.

32.МБ.112. Модификация ультрафильтрационных мембран из полиакрилонитрила и полисульфона. *Касперчик В. П., Яскевич А. Л., Бильдюкевич А. В.* Крит. технол. Мембраны. 2005, № 4, с. 35–40. Рус.; рез. англ.

Исследованы процессы физико-хим. модификации поверхности ультрафильтрац. мембран из СПЛ акрилонитрила (ПАН) и полисульфона (ПС). Для повышения устойчивости ПАН мембран к щелочным средам на исходную матрицу воздействовали 30-40% гидразинсодержащими растворами при 80-90°. Показано увеличение хим. стойкости ПАН мембран, модифицированных гидразин гидратом. ПС мембраны модифицировали винильными полимерами, содержащими амидо- и аминогруппы в боковых цепях, с послед. стабилизацией нанесенных слоев низко- и высокомолек. сшивающими агентами. Исследованы транспортные характеристики полученных модифицир. мембран по отношению к модельным растворам высоко-

молек. соединений и культуральных жидкостей с низким содержанием белка. Показана высокая устойчивость к загрязнению модифицированных ПС мембран в процессе ультрафильтрации.

32.МБ.113. Проницаемость и характеристика полволоконистых мембран из Al_2O_3 . Preparation and characterization of Al_2O_3 hollow fiber membranes. *Li Jiansheng, Wang Lianjun, Hao Yanxia, Liu Xiaodong, Sun Xiuyun.* J. Membr. Sci.. 2005. 256, № 1–2, с. 1–6. Нидерл.

Половолоконистые мембраны (МБ) из $\alpha-Al_2O_3$ изготавливают комбинированием инверсии фаз и реакции связывания Al_2O_3 . МБ изготавливают золь-гель способом с проведением отверждения на ПВ основы. Методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, ТГА, дифракции рентгеновских лучей, тестирования величин абсорбции изотермич. азота и проницаемости газов охарактеризованы основа и изготавливаемые МБ. Показана селективность проницаемости газов через МБ: фактор разделения N_2/Ar составляет 1,133 при 0,3 МПа и 1,139 при 0,4 МПа, что гораздо меньше величины $\alpha=1,194$, предопределяемой по величине идеальной диффузии Кундсена.

32.МБ.114. Электрохимические свойства анионитовых мембран на основе поливинилового спирта и полиформилметилпиридиния. Electrochemical characterization of poly(vinyl alcohol)/formyl methyl pyridinium (PVA-FP) anion-exchange membranes. *Choi Yong-Jin, Park Ji-Min, Yeon Kyeong-Ho, Moon Seung-Hyeon.* J. Membr. Sci.. 2005. 250, № 1–2, с. 295–304. Англ.

Описано получение анионитовых электродиализных мембран (МБ) на основе ПВС и полиформилметилпиридиния. Изучены электропроводность, коэф. селективности ионов, числа переноса и др. характеристики в зависимости от pH, концентрации, толщины МБ и ее влагосодержания.

32.МБ.115. Регенерация ионов ртути с помощью натуральных и сшитых хитозановых мембран. Mercury ion recovery using natural and crosslinked chitosan membranes. *Vieira Rodrigo S., Beppu Marisa M.* Adsorption. 2005. 11, № 1, с. 731–736. Англ.

Исследовали адсорбцию и десорбцию ионов Hg(II) на натуральных и сшитых МБ в зависимости от pH, концентрации Hg, типа сшивающего агента (глутаровый альдегид, эпихлоргидрин) и раствора десорбции (1 М NaCl, 10^{-4} М ЭДТА). Установлено, что десорбция ионов Hg(II) протекает легко и наиболее эффективно с хитозановых МБ, сшитых глутаровым альдегидом, раствором NaCl при pH 6.

32.МБ.116. Синтез и свойства однородных гибридных мембран оксид алюминия-мезопористый диоксид кремния. Synthesis and characterization of uniform alumina-mesoporous silica hybrid membranes. *Yoo Sukjoon, Ford David M., Shantz Daniel F.* Langmuir. 2006. 22, № 4, с. 1839–1845. Англ.

Гибридизация была создана с помощью разновидности самоорганизующегося процесса, наведенного испарением, предложенного Хайвардом и др., основанном на глубоком покрытии мембраны (МБ) Anopore 200 нм р-ром Brtj-56/TEOS/HCl/H₂O. После р-рения субстрата МБ использовали различные методы тестирования. Измерения проницаемости He/N₂ показали, что эффективным размером пор можно управлять в диапазоне от 20 до 5 нм. Наблюдаемая селективная проницаемость 2.7 ± 0.11 почти идентична теоретической (2.65), получаемой при допущении о преобладании кнудсеновской диффузии. Селективность полученных МБ выше, чем у серийных “5 нм” (2.29). Свойства гибридных МБ изучены с помощью сканирующей

электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, а также методом дифракции рентгеновских лучей. Результаты показывают, что диоксид кремния (ДК), откладываясь в МБ Anopore, обладает однородными порами размером около 5 нм, что согласуется с данными по проницаемости. Работа представляет собой альтернативу изготовлению материалов, обладающих многими свойствами тонких пленок из мезопористого ДК (контролируемые структуры и размеры пор) без трудностей роста пленки мезопористого ДК на пористом носителе.

32.МБ.117. Жидкость/жидкость межфазно полимеризованных порфириновых мембран, проявляющих селективную по размерам молекул и ионную проницаемость. Liquid/liquid interface polymerized porphyrin membranes displaying size-selective molecular and ionic permeability. *O'Donnell Jodi L., Thaitrong Numrin, Nelson Andrew P., Hupp Joseph T.* Langmuir. 2006. 22, № 4, с. 1804–1809. Англ.

Полимерные мембраны (МБ) образованы межфазной сополимеризацией жидкость-жидкость тетрафенилпорфирина, имеющего реакционноспособные фенольные заместители, и второго порфирина, обладающего реакционноспособными группами хлорангидрида. Стерические возможности создаются группами 3,5-гексоксифенила, расположенными у двух из четырех мезоуглеродов порфиринового кольца. Объемные заместители разработаны для создания “карманов” и расширения пор в конечном сополимере, сшитом эфиром. Количественные измерения молекулярного и ионного переноса получены при помещении МБ между микроэлектродами в результате регистрации вольт-амперного сигнала от редокс-активных зондов. Обнаружено, что МБ проницаема для малых молекул и ионов, но блокирует прохождение зондов больших размеров, проявляя резкое отсечение зондов при диаметре 3.5 А. Молекулярный перенос м. б. модулирован осевым связыванием половинок блокирующих пор с доступными центрами металлопорфирина.

32.МБ.118. Переработка рыбных бульонов способом ультрафильтрации. *Боева Н. П., Бредихина О. В., Бочкарев А. И.*(ФГУП ВНИРО). Рыб. пром-сть. 2005, № 4, с. 16–18. Библ. 7. Рус.

В результате проведенных исследований разработана технология разделения и концентрирования рыбных подпрессовых бульонов на ультрафильтрационной установке центрифужного типа с металлокерамическими мембранами TrumenTM (диаметры пор 0,1; 0,09; 0,07 и 0,05 мкм) и получения при этом двух продуктов - концентрата и фильтра. В качестве исходного сырья использовались предварительно обезжиренные на сепараторе рыбные подпрессовые бульоны. Перед проведением экспериментов они подогревались в котле с паровой рубашкой до температуры 40...45°C и представляли собой непрозрачные жидкости светло-коричневого цвета с характерным рыбным запахом. Затем в количестве 50-55 л их заливали в бак для исходного раствора (концентрата) и при помощи центробежного насоса под давлением 0,2 МПа (одинаковым для всех экспериментов) по продуктовому контуру подавали в мембранную центрифугу, где они разделялись на концентраты и фильтраты. По внешнему виду полученные концентраты представляли собой непрозрачные жидкости светло-коричневого цвета с запахом, похожим на запах бульонов, но с более вязкой консистенцией. Фильтраты выглядели как невязкие прозрачные жидкости, имеющие желтоватый оттенок и рыбный запах.

32.МБ.119. Новый метод определения загрязнения природных вод нефтепродуктами. Попов А. А., Мензиков С. А., Мензикова О. В. (Россия, ФГУ "СИАК по ЦР", г. Сергиев Посад Московской обл.). Экол. и пром-сть России. 2005, ~Нояб., с. 30–31, 49. Библ. 2. Рус.; рез. англ.

В практике экологич. мониторинга загрязненных нефтью водоемов для оценки степени ее воздействия используют различные методы. Наиболее простые из них физико-химич., но они не позволяют определить концентрацию разнообразных метаболитов, образующихся при разложении нефти. Наиболее чувствительным является биохимич. метод оценки загрязнения водной среды. При его использовании токсикант воздействует непосредственно на белковую систему. Авторы разработали метод тестирования водной среды на наличие в ней токсич. веществ. Он позволяет установить степень загрязнения природных водоемов по воздействию отобранных из них водных образцов на предварительно приготовленный из мозга животных белковый препарат (плазматич. мембраны), содержащий фермент Mg^{2+} -АТФазу. В качестве исследуемого водного образца использовали 10%-ный водный экстракт бензина, разведенный до концентрации 0,01-0,2%. Было обнаружено, что 0,025-0,075%-ные экстракты бензина подавляют активность фермента, а 0,1%-ный раствор практически полностью ингибирует фермент.

32.МБ.120. Использование мембранных систем в городском хозяйстве. Первов А., Павлов Ю., Жабин Г. Водоочистка. 2005, № 4, с. 57–60. Библ. 4. Рус.

Эффективность мембран (МБ) в задержании ионов солей и молекул органич. соединений используется и для приготовления питьевой воды в домашних условиях, а также в офисах, пищеблоках предприятий, больниц, в ресторанах и т. д. В мировой практике уже начинают применяться крупные мембранные установки нанофильтрации и ультрафильтрации для доочистки воды, поступающей с городских очистных сооружений. В системах производства подпиточной воды используются обратноосмотич. МБ, снижающие жесткость воды на 99%. Мембранные установки оказываются наиболее перспективными при внедрении в более широких государственных масштабах - на районных тепловых станциях (РТС). Мембранные установки работают по единой упрощенной технологич. схеме, разработанной и опробованной лабораторией улучшения качества воды института ВОДГЕО. При использовании воды из водопровода специальной предварительной очистки для ее подачи в обратноосмотич. установку не требуется, за исключением использования картриджей предочистки. Широкому внедрению перспективных мембранных технологий водоподготовки в городских водных хозяйствах способствуют: ужесточающиеся с каждым годом требования к качеству питьевой воды; отказ от централизованных услуг и создание автономных систем водоснабжения; экологич. требования по ограничению сбросов регенерационных растворов систем водоподготовки РТС в канализацию; рост использования артезианских вод для целей водоснабжения.

32.МБ.121. Получение многослойных керамических систем для осаждения мезопористых мембран. Preparation of multilayer ceramic systems for deposition of mesoporous membranes. Benito J. M., Conesa A., Rodriguez M. A. (Испания, Instituto de Ceramica y Vidrio, Madrid). J. Mater. Sci.. 2005. 40, № 23, с. 6105–6112. Англ.

Получены две системы в виде плоских керамич. листов, предназначенные для осаждения мезопористых мем-

бран с высоким объемом пор. Системы состоят из подложки и разного числа осажденных на нее промежуточных слоев. Подложки получены прессованием, промежуточные слои осаждали методом погружения. Проведены исследования реологич. свойств с целью регулирования вязкости суспензий. Для оценки качества промежуточных слоев и полученных мембран проведены измерения проницаемости, исследования методом ртутной порометрии и микроскопии.

32.МБ.122. Электроэкстракция тяжелых металлов из разбавленных растворов с помощью комбинирования ионообменных смол и мембран. Electroextraction of heavy metals from diluted solutions by a process combining ion-exchange resins and membranes. Smara Abdelaziz, Delimi Rachid, Poinsignon Christiane, Sandeaux Jacqueline. Separ. and Purif. Technol.. 2005. 44, № 3, с. 271–277. Англ.

Проведена электроэкстракция тяжелых металлов (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} и Cd^{2+}) из разбавленных растворов с помощью продолжительного электроперестановочного комбинирования ионообменных смол и мембран. Под действием электрич. тока катионы сорбируются на смоле, замещаясь протонами из анодной камеры, и концентрируются в катодной камере. Проведено изучение электроэкстракции при различных плотности тока (2-7 А/м²), скорости потока (0,09-0,9 дм³/ч), концентрации (40-400 мг/дм³) и природе кислот (HNO_3 , H_2SO_4 , HCl). Показано, что достижимо извлечение >99% катионов металлов.

32.МБ.123. Получение Ag-мембран на пористой металлической основе для сепарации чистого водорода. Preparation of a pinhole-free - Ag membrane on a porous metal support for pure hydrogen separation. Tong Jianhua, Shirai Ryuichi, Kashima Yukari, Matsumura Yasuyuki. J. Membr. Sci.. 2005. 260, № 1–2, с. 84–89. Нидерл.

Палладиевые мембраны без сквозных пор с толщиной 3 мкм получены на поверхности пористых трубок из нержавеющей стали с тонким слоем Ag в качестве диффузионного барьера. Поток водорода через такие мембраны при температурах 400-500°C пропорционален разности давлений с обеих сторон мембраны.

32.МБ.124. Изготовление пористого мембранного фильтра из кремния р-типа. Fabrication of porous membrane filter from p-type silicon. Grigoros K., Franssila S., Sikanen T., Kotiaho T., Kostianen R. (Helsinki University of Technology, P. O. Box 3500, 02015 HUT, Finland). Phys. status solidi. A. 2005. 202, № 8, с. 1624–1628. Библ. 12. Англ.

Разработана методика изготовления фильтров с макропорами ~1 мкм на основе пластины из p-Si с уд. сопротивлением 15-21 Ом·см. Рабочая поверхность фильтра составляет 300×300 мкм при толщине этого участка ~44 мкм. Для изготовления фильтра использованы приемы технологии устройств микроэлектроники (анизотропное химич. травление по маске из SiN, электрохимич. травление и ряд вспомогательных операций). Оптимизированы условия проведения необходимых операций, что обеспечило формирование необходимой пористости и предотвратило растрескивание фильтрующего слоя. Проведенные эксперименты по фильтрации раствора, содержащего микросферы из полистирена с размером 1,1 мкм (5×10^7 частиц/мл) показали, что при скорости фильтрации 1 мкл/мин происходит полное отделение тв. фазы. Предполагается, что фильтры данного типа м. б. использованы для обработки биомедицинских препаратов.

32.МБ.125. Кремнеземная монолитная мембрана как разделительная среда с обобщенным свойством

различных мембран для разделений методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Silica monolithic membrane as separation medium summable property of different membranes for high-performance liquid chromatographic separation. *Hosoya Ken, Ogata Tomoyuki, Watabe Yoshiyuki, Kubo Takuya, Ikegami Tohru, Tanaka Nobuo, Minakuchi Hiroyoshi, Nakanishi Kazuki.* J. Chromatogr. A. 2005. 1073, № 1–2, с. 123–126. Англ.

Изучена применимость кремнеземной монолитной мембраны (МБ) как разделительной среды для ВЭЖХ. Были получены пористые монолитные кремнеземные МБ, имеющие трехмерную сетчатую структуру, способную производить отсечение по молек. весу и форме в мембранной разделит. среде. Оценены хр-фич. св-ва различных р-ренных в-в с использованием колонки, содержащей МБ для ВЭЖХ, для исследования обобщенного св-ва мембранной разделит. среды. Установлено, что мембранная колонка способна отделять HbA1c от др. матриц в общей крови до определенной степени и обладает прекрасной способностью к гидрофобной и ионообменной адсорбции.

32.МБ.126. Мембраны из пироуглерода, содержащие кремнезем: морфологический подход к поведению при переносе газов. Pyrolytic carbon membranes containing silica: morphological approach on gas transport behavior. *Park Ho Bum, Lee Sun Yong, Lee Young Moo.* J. Mol. Struct.. 2005. 739, № 1–3, с. 179–190. Англ.

Мембраны (МБ) из пироуглерода (ПУ), содержащие кремнезем (связи C-SiO_2), являются новым классом материалов для разделения газов. В данной работе рассматриваются морфологические изменения, возникающие из-за различия в молек. структуре полимерных прекурсоров. МБ с внедренным кремнеземом были получены с предварительной стадией пиролиза, использующей сополимеры имиды с силоксаном (СП-ИС). Для получения различных морфологий при одинаковом химич. составе СП получали с использованием одноступенчатой полимеризации (с образованием СП со случайной сегментацией) или двухступенчатой полимеризации (с образованием блок-СП). Полимерные прекурсоры и пиролитические МБ на их основе (с C-SiO_2) анализировали с помощью термического анализа, атомно-силовой микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и др. Найдено, что МБ с C-SiO_2 , полученные из СП со случайной сегментацией, показывают микроструктуру, содержащую маленькие, хорошо диспергированные домены кремнезема, а МБ из блок-СП проявляют микроструктуру, содержащую большие домены кремнезема в непрерывной углеродной матрице. Установлено, что перенос газов через эти МБ существенно зависит от морфологических различий в полимерных прекурсорах.

32.МБ.127. Кинетика формирования углеродных нанотрубок в мембранах Al_2O_3 . *Кода В. Ю., Нищенко М. М., Бричка А. В., Бричка С. Я., Приходько Г. П.* Наносист., наноматер., нанотехнол.. 2005. 3, № 1, с. 227–233. Рус.; рез. укр., англ.

Методом трансмиссионной электронной микроскопии исследованы тонкостенные углеродные нанотрубки, выращенные матричным методом на мембранах Al_2O_3 пиролизом дихлорметана (CH_2Cl_2) в инертной атмосфере аргона в течение 30 мин при 500°C . Толщина их стенок состоит в среднем из 9 графеновых слоев. Нанотрубки растут внутрь свободного объема пор. Установлено, что на начальной стадии процесса один замкнутый в цилиндр углеродный слой формируется за 45 с. Со временем ско-

рость роста нанотрубок резко уменьшается и дальнейший рост толщины стенок прекращается. При длительном (4 ч) выращивании нанотрубок диаметр внутренних полостей для двух типов нанотрубок уменьшается в среднем от 44 до 30 и от 62 до 40 нм.

32.МБ.128. CO_2/N_2 разделение композитными мембранами из блок-сополимерных тонких пленок полиэфир/полиамид, образованных полими волокнами. CO_2/N_2 separation by poly(ether block amide) thin film hollow fiber composite membranes. *Liu Li, Chakma Amit, Feng Xianshe.* Ind. and Eng. Chem. Res.. 2005. 44, № 17, с. 6874–6882. Англ.

Тонкие сополимерные (полиэфир/полиамид) пленки из полых волокон использовали для разделения газов CO_2 и N_2 . Описан способ приготовления мембран и даны характеристики процесса разделения.

32.МБ.129. Особенности разделения заряженными ультрафильтрационными мембранами. Separation characteristics of charged ultrafiltration membranes modified with the anionic surfactant. *Kavitskaya A. A.* Desalination. 2005. 184, № 1–3, с. 409–414. Англ.

Были изучены характеристики заряженных МБ ультрафильтрации, с видоизмененным ПАВ - додецилсульфатом натрия. Исследовались характеристики МБ, которые характеризовались необратимой адсорбцией анионного ПАВ: отрицательно заряженные МБ PA-100 с радиусом пор 5.7-9 нм, а также МБ PA-10 с радиусом пор 2.9-5.8 нм, имеющие небольшой положительный заряд на поверхности. Исследовались также немодифицированные PA-100 и PA-10 МБ ультрафильтрации и нанофильтрационные МБ OFMN-P, OPMN-K и OPMN-KM₃. Отмечалось, что пористая структура МБ ультрафильтрации с анионным ПАВ подвергается изменениям. Исследования показали, что величина адсорбции анионных ПАВ влияет на разделительные свойства модифицированных МБ. Также было отмечено, что коэффициент удержания ионов натрия модифицир. МБ ультрафильтрации PA-10 измеримы с разделительными характеристиками нанофильтрационных МБ при более низком рабочем давлении.

32.МБ.130. Гомопористые и гетеропористые модели мембран, описывающие ключевые параметры полупроницаемых мембран. Homoporous and heteroporous membrane models in describing key separative parameters of semipermeable membranes. *Tsapiuk Eugene, Melnyk Ludmyla.* Desalination. 2005. 184, № 1–3, с. 89–97. Англ.

Представлен процесс усовершенствования модели гетеропористой МБ, состоящей из 2 МБ (может быть любое количество МБ), которые отличаются по их разделительным параметрам. Эта модель была проверена при использовании промышленных МБ на основе обратного осмоса и ультрафильтрационных МБ из ацетата целлюлозы. Экспериментальные данные достаточно хорошо согласовывались с расчетными.

32.МБ.131. Фундаментальное понимание распределения наноразмерных цеолитов при образовании смеси матриц одно- и двухслойных асимметричных волоконных мембран. Fundamental understanding of nano-sized zeolite distribution in the formation of the mixed matrix single- and dual-layer asymmetric hollow fiber membranes. *Jiang Lan Ying, Chung Tai Shung, Cao Chun, Huang Zhen, Kulprathipanja Santi.* J. Membr. Sci.. 2005. 252, № 1–2, с. 89–100. Англ.

Исследованы изменение распределения наночастиц и механизмы их движения в процессе образования одно-

слойных и двухслойных МБ. И однослойные и двухслойные смешанные матрицы полых волокон получены на основе наноразмерного β -цеолита. Найдено, что 3 фактора играют важную роль в определении распределения наночастиц в полученных волокнах: 1 - сдвиг внутри фильеры; 2 - разбухание на выходе из фильеры; 3 - удлинение волокон в воздушном зазоре.

32.МБ.132. Удаление из питьевой воды мышьяка и пестицидов в процессе нанофильтрации. Removal of arsenic and pesticides from drinking water by nanofiltration membranes. *Kosutic K., Furac L., Sipos L., Kunst B.*. Separ. and Purif. Technol.. 2005. 42, № 2, с. 137–144. Библ. 24. Англ.

Обследовались артезианские скважины в регионе с повышенным содержанием мышьяка в грунтовых водах (ГВ), среднее значение его концентраций составило 187 мкг/л, предельное содержание в соответствии с рекомендациями ВОЗ 10 мкг/л. Кроме того ГВ содержали пестициды, в том числе дихлорофос, атразин, диазинон. В лабораторных условиях исследовалась возможность удаления этих загрязнителей с использованием мембран для нанофильтрации (МНФ) (применялись 2 типа) и обратного осмоса (МОО), фильтрование велось при давлениях 6, 8 и 10 бар, содержание мышьяка 300 мкг/л, пестицидов 2–4 мг/л. Установлено, что трансмембранный поток составил 58–99 л/м²ч для МНФ и 10,9–16,2 для МОО, эффективность удаления мышьяка 83,1–89,1% для МНФ и 89,9–90,8% для МОО, удаление пестицидов 40,7–39,3% для МНФ и 94,7% для обратного осмоса.

32.МБ.133. Развитие мембранных технологий при очистке сточных вод. Entwicklungen der Membrantechnik in der Abwasseraufbereitung. *Dohmann Max, Baumgarten Sven.* DVGW Energ. Wasser-Prax.. 2006. 57, № 2, с. 30–32. Нем.

Делается вывод, что существует устойчивая тенденция увеличения масштабов применения мембранных технологий при очистке СВ. В соответствии с экспертными оценками в 21 в. эти технологии будут играть ключевую роль в области водоочистки/водообеспечения. Применение мембран расширяется в том числе в связи с разработкой их новых типов, в частности это мембраны, устойчивые к образованию отложений, и мембраны, способные работать при низких значениях трансмембранных давлений, это делает возможным применение мембранных методов для очистки слабозагрязненных СВ. Среди областей использования в качестве основных называются прямое фильтрование СВ и применение в мембранных биореакторах, приводятся экономические оценки и т. д..

32.МБ.134. Первая осветлительная установка с керамическими мембранами для нанофильтрации. Erste Klaranlage mit keramischen Nanofiltrationsmembranen. *Keram. Z.* 2006. 58, № 1, с. 40. Нем.

Первая в мире осветлительная установка сооружена на гольф-стадионе земли Саар (Германия) для нанофильтрации фекальных сточных вод. Для фильтрации используются мембраны с размером пор ~80 нм, которые очищают воду от фекальных биологических компонентов в такой степени, что вода после очистки может использоваться для технических нужд.

32.МБ.135. Мембранный биореактор. ZeeWeed[®] Membranbioreaktor. *Dopkens Eckart, Baggenstos Martin.* WWT: Wasserwirt. Wassertechn.. 2006, № 1–2, с. 40–42. Нем.

Рекламная публикация. Рекламируются технология и оборудование для очистки СВ с использованием мембран-

ной техники. Схема содержит двухкамерную ступень с актом и непосредственно мембранный биореактор (МБР). Исходные СВ через решетки поступают в первую камеру, снабженную только механическими мешалками (денитрификатор), и затем иловая смесь переходит во вторую камеру с пневмоаэратором и далее в МБР, из МБР иловая смесь по петле рециркуляции возвращается в денитрификатор. Модули для ультрафильтрации выполняются на базе полволоконных мембран и сгруппированы в кассеты, под которыми размещаются пневмоаэраторы. Сообщается, что данная технология применена на очистных сооружениях мощностью 44000 чел. экв.

32.МБ.136. Анализ очистки слабоминерализованных природных вод от радиоактивных загрязнений ядерно-энергетического происхождения. *Епимахов В. Н., Четвериков В. В.* Радиохимия. 2006. 48, № 1, с. 78–82. Библ. 7. Рус.

Приводятся результаты очистки ладожской воды, загрязненной радионуклидами, на опытной сорбционной установке. Обосновано совершенствование технологии очистки пресных вод от радионуклидов с учетом техногенных загрязнений (нефтепродуктами и продуктами коррозии) путем дополнения сорбционных методов мембранными.

32.МБ.137. Удаление реактивных красителей из неочищенных сточных вод ультрафильтрацией. Ultrafiltration von mit Reaktivfarbstoffen verunreinigten Abwassern. *Petrov Stojko Petrov, Stojchev Pencho Angelov.* Melliand Textilber.. 2006. 87, № 3, с. 154–158. Нем.

Рассмотрены литературные данные по способам удаления канцерогенных и токсич. веществ их сточных вод процессов крашения (содержащих реактивные красители) ультрафильтрацией с использованием мембран UF 10 PA N 1 или N 2. Рассмотрена зависимость эффективности очистки сточных вод от характеристик мембран.

32.МБ.138. Малые установки с мембранным фильтрованием. Kleinklaranlagen mit Membranfiltration. *Goldberg Bernd.* WWT: Wasserwirt. Wassertechn.. 2006, № 1–2, с. 17–23. Нем.

Сообщается, что в ФРГ разработаны нормы и правила, которые содержат требования к малым установкам с разделением иловой смеси на мембранах (мембранные биореакторы малой производительности, МБРМ). К МБРМ относятся установки, производительность которых находится в пределах от 4 до 12 чел. экв, содержание биомассы в них может достигать 25 г/л, однако нормами верхняя граница определена равной 15 г/л, рекомендуемая нагрузка на ил от 0,05 кгБПК₅/кг сухой массы в сут и менее. Приведены данные по 6 фирмам, производящим МБРМ, с указанием параметров и состава оборудования, при этом в каждом случае указан производитель мембран, в частности из 6 моделей в 5 применены мембраны для ультрафильтрации и только в одной для микрофильтрации.

32.МБ.139. Новая тестовая система для определения проникновения смеси газов O₂/N₂ через мембраны на основе полых волокон с кислородным анализатором. A new testing system to determine the O₂/N₂ mixed-gas permeation through hollow-fiber membranes with an oxygen analyzer. *Li Yi, Jiang Lan Ying, Chung Tai-Shung.* Ind. and Eng. Chem. Res.. 2006. 45, № 2, с. 871–874. Англ.

Представлена новая тестовая система для определения разделения смеси газов O₂/N₂ через мембраны (МБ) на основе полых волокон. Эта система состоит из кислородного анализатора и двух определителей массового потока (сто-

имостью менее 10000 долларов США). Эта система обладает преимуществом как по низкой стоимости, так вследствие устранения проблем, связанных с использованием газовой хр-фии при разделении смеси газов. Для оценки новой системы было опробовано два типа МБ на полых волокнах. Экспериментальные результаты показали, что св-ва разделения смеси газов соответствуют таковым для чистого газа; сделан вывод, что разработанная система пригодна для разделения смеси газов O_2 и N_2 .

32.МБ.140. Проницаемость аммиака через ацетатцеллюлозную мембрану. Воротынецов И. В., Дроздов П. Н., Карякин Н. В. Неорганич. матер.. 2006. 42, № 3, с. 273–277. Рус.

Предложен механизм трансмембранного переноса аммиака через мембрану из ацетата целлюлозы. Показано, что механизм переноса имеет сорбционную природу, основанную на образовании водородных связей между аммиаком и полимерной матрицей мембраны. Обнаружено явление регенерации изучаемой мембраны по отношению к проницаемости аммиака. Определены идеальные коэффициента разделения в системах аммиак-азот и аммиак-водород.

32.МБ.141. Щелочная очистка PES мембран, применяемых для ультрафильтрации молока. Alkaline

cleaning of PES membranes used in skimmed milk ultrafiltration: from reactor to spiral-wound module via a plate-and-frame module. Rabiller-Baudry M., Paugam L., Begoin L., Delaunay D., Fernandez-Cruz M., Phina-Ziebin C., Laviades-Garcia de Guadiana C., Chaufer B.. Desalination. 2006. 191, № 1–3, с. 334–343. Англ.

Щелочная очистка PES мембраны проводилась при pH 11,5-12,0; T=50°C. Очистка проводилась в реакторах с мешалкой; показано, что эффективный чистящий раствор должен иметь межфазную поверхностную энергию близкой к $g_L=25 \text{ мДж}\cdot\text{м}^{-2}$ и быть преимущественно неполярным.

Предметный указатель

адсорбция

хитозаны; мембраны 32.МБ.115

азот

аммонийный, удаление; сточные воды очистка

32.МБ.37

кислород, газы; проницаемость 32.МБ.139

– смеси; мембраны 32.МБ.77

мембраны, получение, свойства; углерод

32.МБ.96

разделение; углерод диоксид 32.МБ.128

алканы

переноса процесс; мембраны 32.МБ.26

алюминий

анодный; мембраны, толстые и макропористые

32.МБ.110

алюминий оксид

анодные, использование; волокна, нано, мезопористые, ориентированные, получение, свойства 32.МБ.51

волокна, пустотелые; мембраны, ультратонкие, изготовление, свойства 32.МБ.43

мембраны, гибридные, однородные, синтез, свойства; кремний диоксид, мезопористый

32.МБ.116

– полволокнистые; проницаемость 32.МБ.113

– кинетика 32.МБ.127

наночастицы; устойчивость к загрязнению

32.МБ.49

аминокислоты

транспортные свойства; протонирование, влияние, системы 32.МБ.59

аммиак

проницаемость; мембраны 32.МБ.140

анализаторы

тестовая система; проницаемость 32.МБ.139

анатаз

ксерогели; пористые материалы, нано-, получение, свойства 32.МБ.12

аниониты

в кислых растворах; мембраны, потенциал

32.МБ.75

аргон

травление, распыление; волосы, прочность

32.МБ.30

барий ниобаты*свинец-

твердые растворы, со структурой пироклора;

свинец-стронций ниобаты 32.МБ.65

белки

свертывание 32.МБ.4

бислои

липидный Hg-поддерживаемый; валиномицин

32.МБ.60

валиномицин

бислои, липидный Hg-поддерживаемый;

транспортные свойства 32.МБ.60

вода

санитарно-микробиологическое исследование;

фильтры 32.МБ.104

смеси; этиловый спирт 32.МБ.79

вода анализ

ртуть определение; фильтрация 32.МБ.31

вода очистка

вода технология; мембраны, использование

32.МБ.66

воды природные, поверхностных источников;

микрофильтрация 32.МБ.98

мембраны, использование; иониты, использование

32.МБ.62

фильтры; мембраны, трековые **32.МБ.103**

вода питьевая

обеспечение населения России, новые подходы

32.МБ.102

получение; мышьяк, удаление **32.МБ.132**

приготовление; мембраны, использование, в

городском хозяйстве **32.МБ.120**

вода технология

вода очистка; мембраны, использование

32.МБ.66

- фильтры **32.МБ.103**

мембраны, использование, в городском хозяйстве;

вода питьевая, приготовление **32.МБ.120**

- полимеры, винилиденфторид **32.МБ.35**

мышьяк, удаление; пестициды, удаление

32.МБ.132

водород

мембраны, получение, свойства; углерод

32.МБ.96

плазмохимический процесс, состояние и

перспективы; обзоры, библиография **32.МБ.2**

воды морские

опреснение; ультрафильтрация **32.МБ.34**

воды природные

очистка, Ладожская; изотопы радиоактивные

32.МБ.136

- сточные воды очистка **32.МБ.105**

поверхностных источников; вода очистка

32.МБ.98

воды природные анализ

загрязнения; нефтепродукты определение

32.МБ.119

воздух

обогащение; кислород **32.МБ.84**

воздух разделение

мембраны, палладиевые; пленки **32.МБ.123**

волокна

нано, мезопористые, ориентированные, получение,

свойства; мембраны **32.МБ.51**

полюе, получение; наноматериалы **32.МБ.91**

- мембраны **32.МБ.8, 32.МБ.90**

- поливинилового спирта **32.МБ.92**

- полиэфиры простые **32.МБ.128**

- проницаемость **32.МБ.139**

пустотелые; алюминий оксид **32.МБ.43**

волосы

прочность; липиды **32.МБ.30**

газопроницаемость

каучук бутадиевстирольный, карбоксилированный;

каучуки натуральные **32.МБ.93**

газы

межмолекулярное взаимодействие; спектроскопия

КР **32.МБ.17**

мембраны, получение, свойства; углерод

32.МБ.96

проницаемость; сорбционная способность

32.МБ.24

газы отходящие очистка

растворители, орг., удаление; мембранная

технология **32.МБ.5**

галлий оксиды*лантан-стронций-кобальт-

мембраны; транспортные свойства **32.МБ.23**

галогениды

разделение; мембранная технология **32.МБ.108**

гелий

мембраны, получение, свойства; углерод

32.МБ.96

гель-гель технология

ксерогели; пористые материалы, нано-,

получение, свойства **32.МБ.12**

гептан

мембраны, жидкие, эмульсионные; капли,

внутренние, распределение по размерам

32.МБ.53

гидразин

1, 1-диметил-, деструкция; мембраны,

композиционные углерод-углеродные, регенерация

32.МБ.85

гидрофильность

определение; мембраны **32.МБ.11**

гистидин

производные, метакрилоиламидгистидин; мембраны

полимерные, селективные **32.МБ.48**

глицин

растворы; мембраны, МА-41, разность потенциалов

32.МБ.54

транспортные свойства; аминокислоты **32.МБ.59**

гомологические ряды

ПАВ; нанофильтрация **32.МБ.95**

горение

моделирование; мембраны, биол. **32.МБ.9**

десорбция

хитозаны; мембраны **32.МБ.115**

дистилляция

мембраны, использование; сточные воды очистка

32.МБ.106

диффузия

эпитаксия; пленки, тонкие, многокомпонентные

32.МБ.61

желатин

использование; эмульсии, типа М/В, получение,

свойства **32.МБ.20**

железо

(3+), извлечение из водных растворов;

экстракция **32.МБ.32**

золь-гель технология

мембраны, мезопористые, незакрепленные, синтез,

свойства; церий диоксид **32.МБ.16**

цинк оксид; нанопроволока, легированные ионами

Tb{3+}, массивы, синтез, свойства **32.МБ.19**

изотопы радиоактивные

сорбция; опытная установка **32.МБ.136**

иммобилизация

волокна, полюе, получение; наноматериалы

32.МБ.91

индикаторы

использование; реакторы **32.МБ.82**

иониты

использование; вода очистка **32.МБ.62**

металлы тяжелые; экстракция, электро-

32.МБ.122

ионная сила

влияние; фильтрация **32.МБ.74**

ионные пары

образование, влияние; мембраны, с малым

содержанием воды, потенциал **32.МБ.18**

- ионный перенос**
переноса процесс; молекулы 32.МБ.1
- иономеры**
перфторсульфоновые; мембраны 32.МБ.52
- ионы**
проницаемость, селективность; мембраны 32.МБ.117
транспортные свойства; калий 32.МБ.60
- испарение**
диффузионное; разделение 32.МБ.46
диффузионные; масла эфирные, бергамотовые, выделение 32.МБ.29
- калий**
транспортные свойства; ионы 32.МБ.60
- каликсарены**
п-сульфонато-; прусский голубой 32.МБ.1
- калориметрия**
толил-силаны; фенил-силаны 32.МБ.56
- капли**
внутренние, распределение по размерам; мембраны, жидкие, эмульсионные 32.МБ.53
стабилизированные; эмульсии, типа М/В, получение, свойства 32.МБ.20
- каррагинин**
использование; мембраны, полислоиные, использование 32.МБ.20
- катализаторы**
платиновые; топливные элементы, прямые метанольные 32.МБ.70
- каучук бутадиенстирольный**
карбокситированный; каучуки натуральные 32.МБ.93
- каучук силоксановый**
мембраны полимерные, многослойные; полисульфоны 32.МБ.94
- каучуки натуральные**
каучук бутадиенстирольный, карбокситированный; мембраны полимерные, латексные 32.МБ.93
- керамика**
мембраны, использование; сточные воды очистка 32.МБ.41
микрофльтрация; мембраны 32.МБ.80
- керамические изделия**
многослойные, получение 32.МБ.121
- кислород**
газы; азот 32.МБ.139
мембраны, получение, свойства; углерод 32.МБ.96
обогащение; воздух 32.МБ.84
проницаемость; мембраны 32.МБ.13
смеси; азот 32.МБ.77
- кислород определение**
проницаемость; кислород, газы 32.МБ.139
- клетки**
мембраны; волосы, прочность 32.МБ.30
- коагулянты**
использование; осадки, уменьшение 32.МБ.83
- кобальт**
ионы $Co(2+)$, удаление; уран, ионы $U(6+)$, удаление 32.МБ.38
- кобальт-галлий оксиды*лантан-стронций-**
мембраны; транспортные свойства 32.МБ.23
- коллоиды**
частицы; мембраны, полупроницаемые, эффективные взаимодействия, системы 32.МБ.73
- фильтрация 32.МБ.74
- композиционные материалы**
мембраны, толстые и макропористые; алюминий, анодный 32.МБ.110
- разделение 32.МБ.128
нано-; мембраны 32.МБ.77
со смешанной проводимостью; мембраны 32.МБ.13
- контактные аппараты**
мембраны, перекрестно точные; массоперенос, с химической реакцией 32.МБ.78
- контроль качества**
фильтры; мембраны 32.МБ.104
- концентрирование**
рыбные продукты, бульоны рыбные, переработка; разделение 32.МБ.118
- красители**
реактивные, удаление; сточные воды очистка 32.МБ.137
- кремний**
р-типа; фильтры, мембранные пористые, изготовление 32.МБ.124
- кремний диоксид**
кремнезем; мембраны, монолитные 32.МБ.125
мезопористый; мембраны, гибридные, однородные, синтез, свойства 32.МБ.116
цирконий диоксид; мембраны 32.МБ.21
- кристаллическая структура**
РСТА; цинк комплексы, фульминато, 1, 4-диазабицикло_(2.2.2_)октан лиганды 32.МБ.126
- ксерогели**
пористые материалы, нано-, получение, свойства; анатаз 32.МБ.12
- лактоглобулин**
_b-, использование; каррагинин, использование 32.МБ.20
- лантан-стронций-кобальт-галлий оксиды**
мембраны; транспортные свойства 32.МБ.23
- липиды**
волосы, прочность; клетки 32.МБ.30
- масла**
использование; эмульсии 32.МБ.68
- масла растительные**
рафинирование; мембраны, микропористая, применение 32.МБ.97
- масла эфирные**
бергамотовые, выделение; испарение, диффузионные 32.МБ.29
- массоперенос**
пузырьки; эмульсии 32.МБ.82
с химической реакцией; контактные аппараты 32.МБ.78
- медь**
из сернокислотных растворов; экстракция 32.МБ.33
окисление, $Se(3+)$ до $Se(4+)$; церий 32.МБ.22
- межмолекулярное взаимодействие**
газы; спектроскопия КР 32.МБ.17
- мембранная технология**
газы отходящие очистка; растворители, орг., удаление 32.МБ.5
галогениды; разделение 32.МБ.108
использование; пектин, произв-во 32.МБ.27
научные учреждения, ВНИИ пищ. биотехнологии;

- научные исследования **32.МБ.64**
- мембраны**
- Al₂O₃/_a-Al₂O₃; микрофльтрация **32.МБ.69**
- Nafion; топливные элементы, прямые метанольные **32.МБ.70**
- алюминий оксид; кинетика **32.МБ.127**
- анионитные электродиализные; поливиниловый спирт, основа **32.МБ.114**
- биол.; углерод, наночастицы **32.МБ.9**
- биполярные модифицированные; синтез и свойства **32.МБ.45**
- волокна, полые; разделение, смеси **32.МБ.90**
- углерод диоксид, выделение **32.МБ.8**
- гибридные, бактерицидные свойства; серебро, металлическое, слой **32.МБ.86**
- исследование **32.МБ.44**
- однородные, синтез, свойства; алюминий оксид **32.МБ.116**
- органо-неорганические, устойчивость, эффект разряда, получение, свойства; стекла **32.МБ.15**
- синтез, характеристика; сополимеры блок, иономерные, основа **32.МБ.7**
- гидрофильность, определение; микроскопия сканирующая атомно-силовая, в импульсном силовом режиме **32.МБ.11**
- диметил-, амингидроксифункционализированные; полисилоксаны **32.МБ.24**
- жидкие эмульсионные, на основе LIX 984N-C; экстракция **32.МБ.33**
- жидкие, эмульсионные; капли, внутренние, распределение по размерам **32.МБ.53**
- заряженные; разделение **32.МБ.129**
- засорение; фильтрация **32.МБ.74**
- использование, в городском хозяйстве; вода технология **32.МБ.120**
- вода очистка **32.МБ.62, 32.МБ.66**
- дистилляция **32.МБ.106**
- керамика **32.МБ.41**
- опреснение **32.МБ.34**
- разделение **32.МБ.107**
- реакторы, био **32.МБ.135**
- сточные воды очистка **32.МБ.105, 32.МБ.133, 32.МБ.40**
- фильтрование **32.МБ.138**
- капиллярные, использование; микрофльтрация **32.МБ.98**
- катионитовые; транспортные свойства **32.МБ.59**
- керамика; микрофльтрация **32.МБ.80**
- керамические; освещение, установки **32.МБ.134**
- клетки; волосы, прочность **32.МБ.30**
- композитные ПАНИ, МФ-4СК; транспортные свойства, электро- **32.МБ.57**
- композиционные материалы, нано-; углерод **32.МБ.77**
- со смешанной проводимостью; кислород **32.МБ.13**
- разделение **32.МБ.128**
- композиционные углерод-углеродные, регенерация; гидразин, 1, 1-диметил-, деструкция **32.МБ.85**
- контроль качества; фильтры **32.МБ.104**
- кремний диоксид; цирконий диоксид **32.МБ.21**
- лантан-стронций-кобальт-галлий оксиды; транспортные свойства **32.МБ.23**
- МА-41, разность потенциалов; электропроводность **32.МБ.54**
- мезопористые, незакрепленные, синтез, свойства; золь-гель технология **32.МБ.16**
- металлы тяжелые; экстракция, электро- **32.МБ.122**
- микропористая, применение; рафинирование **32.МБ.97**
- монокристаллы; кремний диоксид, кремнезем **32.МБ.125**
- морфология; иомеры, перфторсульфоновые **32.МБ.52**
- нанотехнология; фильтры **32.МБ.3**
- нанофилтрование; вода, смеси **32.МБ.79**
- разделение **32.МБ.95**
- необратимое загрязнение, изучение; ультрафилтрование **32.МБ.63**
- неорг., гибридные; применение **32.МБ.5**
- обрастание; микрофльтрация, экстрацеллюлярными субстанциями **32.МБ.36**
- реакторы, мембранные **32.МБ.6**
- палладиевые; пленки **32.МБ.123**
- перекрестно точные; контактные аппараты **32.МБ.78**
- перовскитовые, применение; воздух **32.МБ.84**
- перфторированные, получение, превращение типа золь-гель, использование **32.МБ.47**
- плотность потока; влияние площади **32.МБ.55**
- поверхности; осадки, уменьшение **32.МБ.83**
- полиацетилены, фторсодерж., синтез, свойства; проницаемость **32.МБ.25**
- полимерные; трибутил-фосфат **32.МБ.32**
- полимеры, винилиденфторид; вода технология **32.МБ.35**
- полислоистые, использование; лактоглобулин, _b-, использование **32.МБ.20**
- полисульфоновые ультрафилтрационные, обработка; модифицирование **32.МБ.87**
- полиуретаны, расширенные диольными цепями; переноса процесс **32.МБ.26**
- половолоконистые; алюминий оксид **32.МБ.113**
- половолоконные, одно-и двухслойные, асимметричные; цеолиты **32.МБ.131**
- полупроницаемые; эффективные взаимодействия, системы **32.МБ.73**
- получение, свойства; углерод **32.МБ.96**
- пористые материалы, гомо и гетеро; моделирование математическое **32.МБ.130**
- пористые, изготовление; пленки, поливинилиденфторидные **32.МБ.111**
- порфирины, полимеризованные; ионы **32.МБ.117**
- поры; волокна, нано, мезопористые, ориентированные, получение, свойства **32.МБ.51**
- послойно обратные; переноса процесс **32.МБ.1**
- потенциал; аниониты, в кислых растворах **32.МБ.75**
- проницаемость; аммиак **32.МБ.140**
- кислород, газы **32.МБ.139**
- протонпроводящие типа "Nafion"; топливные элементы **32.МБ.99**
- разделение; испарение, диффузионное **32.МБ.46**
- реакторы, био; пленки, био **32.МБ.81**
- псевдооживленный слой **32.МБ.82**
- с малым содержанием воды, потенциал; ионные

- пары, образование, влияние 32.МБ.18
спектроскопия КР; газы 32.МБ.17
толстые и макропористые; алюминий, анодный
32.МБ.110
трековые; вода очистка 32.МБ.103
ультратонкие, изготовление, свойства; волокна,
пустотелые 32.МБ.43
ультрафильтрационные композитные;
поливинилиденфторид 32.МБ.49
фильтры, мембранные пористые, изготовление;
кремний, р-типа 32.МБ.124
функционализация, влияние; углерод 32.МБ.14
хитозановые, получение, свойства 32.МБ.89
хитозаны; сшивание 32.МБ.115
целлюлоза, изготовление, характеристики,
использование 32.МБ.76
мембраны анионообменные
окисление, Ce(3+) до Ce(4+); церий 32.МБ.22
мембраны полимерные
волокна, полые, получение; наноматериалы
32.МБ.91
-- поливиниловый спирт 32.МБ.92
газы отходящие очистка; растворители, орг.,
удаление 32.МБ.5
использование; ультрафильтрация 32.МБ.141
латексные; каучук бутадиенстирольный,
карбоксилированный 32.МБ.93
многослойные; полисульфоны 32.МБ.94
облученные ионами Cl^{9+}, структурные свойства;
полиэтилентерефталат, -мембраны 32.МБ.88
селективные; сополимеры 32.МБ.48
топливные элементы; электроды, пористые,
влияние капиллярных сил на вольт-амперную
характеристику 32.МБ.71
ультрафильтрационные, состав, получение;
полиуретаны 32.МБ.50
- модифицирование 32.МБ.112
- электросинтез 32.МБ.58
металлы тяжелые
Cd(II), Pb(II), Hg(II), извлечение; мембраны
полимерные, селективные 32.МБ.48
удаление; сточные воды очистка 32.МБ.67
экстракция, электро-; иониты 32.МБ.122
метиловый спирт
влияние; мембраны 32.МБ.52
разделение; испарение, диффузионное 32.МБ.46
механические свойства
мембраны; полиацетилены, фторсодерж., синтез,
свойства 32.МБ.25
микроскопия сканирующая атомно-силовая
в импульсном силовом режиме; мембраны
32.МБ.11
микроскопия электронная
волосы, прочность; липиды 32.МБ.30
микрофильтрация
мембраны, Al₂O₃/Al₂O₃; поры, размер,
влияние 32.МБ.69
- керамика 32.МБ.80
сточные воды очистка; мембраны, использование
32.МБ.105
- эмульсии 32.МБ.68
ультрафильтрация; вода очистка 32.МБ.98
экстрацеллюлярными субстанциями; мембраны,
обрастание 32.МБ.36
мицеллы
воздействие; уран, ионы U(6+), удаление
32.МБ.38
использование; электродиализ, усиленный
32.МБ.10
моделирование математическое
контактные аппараты; мембраны, перекрестно
точные 32.МБ.78
мембраны; пористые материалы, гомо и гетеро
32.МБ.130
модель неустойчивого состояния;
ультрафильтрация 32.МБ.101
фильтры, нано, амфотерные; электрокинетические
явления 32.МБ.72
частицы, взаимодействие; течение,
фильтрационное 32.МБ.100
модифицирование
мембраны полимерные, ультрафильтрационные;
полиакрилонитрил 32.МБ.112
мембраны, полисульфоновые ультрафильтрационные,
обработка; углерод оксид, плазма 32.МБ.87
модифицирование поверхности
мембраны, гибридные, органо-неорганические,
устойчивость, эффект разряда, получение,
свойства; стекла 32.МБ.15
молекулы
переноса процесс; ионный перенос 32.МБ.1
молекулярные сита
мембраны, получение, свойства; углерод
32.МБ.96
молоко
сепарир.; ультрафильтрация 32.МБ.63
ультрафильтрация; мембраны полимерные,
использование 32.МБ.141
молочная промышленность
вода очистка; мембраны, использование
32.МБ.62
морфология
мембраны полимерные, ультрафильтрационные;
электросинтез 32.МБ.58
мембраны; иономеры, перфторсульфоновые
32.МБ.52
мышьяк
удаление; пестициды, удаление 32.МБ.132
наноматериалы
волокна, полые, получение; сополимеры
32.МБ.91
нанопроволока
легированные ионами Tb^{3+}, массивы, синтез,
свойства; цинк оксид 32.МБ.19
нанотехнология
мембраны; фильтры 32.МБ.3
нанотрубки
верхушки; углерод 32.МБ.14
многостаяжные, упорядоченные, ориентация;
углерод 32.МБ.17
формирование; углерод 32.МБ.127
нанофильтрация
галогениды; разделение 32.МБ.108
мембраны; вода, смеси 32.МБ.79
- разделение 32.МБ.95
мышьяк, удаление; пестициды, удаление
32.МБ.132
осветление, установки; мембраны, керамические

32.МБ.134
 разделение; эмульсии, М/В **32.МБ.107**
 сточные воды очистка; керамика **32.МБ.41**
 – мембраны, использование **32.МБ.105**
наночастицы
 цеолиты; распределение **32.МБ.131**
научные исследования
 научные учреждения, ВНИИ пищ. биотехнологии;
 мембранная технология **32.МБ.64**
научные учреждения
 ВНИИ пищ. биотехнологии; мембранная технология
32.МБ.64
нефтепродукты определение
 воды природные анализ, загрязнения **32.МБ.119**
ниобаты*свинец-барий
 твердые растворы, со структурой пирохлора;
 свинец-стронций ниобаты **32.МБ.65**
ниобаты*свинец-стронций
 свинец-барий ниобаты; твердые растворы, со
 структурой пирохлора **32.МБ.65**
носители
 плавающие; реакторы, био **32.МБ.81**
обзоры
 библи. 20; водород **32.МБ.2**
 библи. 29; транспортные свойства, электро-
32.МБ.57
 библи. 37; каучук бутадиенстирольный,
 карбоксилированный **32.МБ.93**
 библи. 44; мембраны полимерные,
 ультрафильтрационные, состав, получение
32.МБ.50
 – нанотехнология **32.МБ.3**
 переноса процесс; ионный перенос **32.МБ.1**
облучение
 мембраны, пористые, изготовление; пленки,
 поливинилиденфторидные **32.МБ.111**
обогащение
 кислород; воздух **32.МБ.84**
окисление
 Се(3+) до Се(4+); церий **32.МБ.22**
 перманганатом; мембраны, пористые, изготовление
32.МБ.111
оксиды*лантан-стронций-кобальт-галлий
 мембраны; транспортные свойства **32.МБ.23**
олово
 ионы; мембраны, пористые, изготовление
32.МБ.111
опреснение
 воды морские; ультрафильтрация **32.МБ.34**
оптические свойства
 мембраны полимерные, облученные ионами Cl⁹⁺,
 структурные свойства; полиэтилентерефталат, –
 мембраны **32.МБ.88**
осадки
 уменьшение; мембраны **32.МБ.83**
осаждение
 одновременное; окисление, Се(3+) до Се(4+)
32.МБ.22
осветление
 установки; мембраны, керамические **32.МБ.134**
осмос обратный
 сточные воды очистка, тьюмные;
 ультрафильтрация **32.МБ.39**
 – мембраны, использование **32.МБ.105**

очистка
 щел.; ультрафильтрация **32.МБ.141**
ПАВ
 влияние; электродиализ, усиленный **32.МБ.10**
 гомологические ряды; нанофильтрация
32.МБ.95
пектин
 произв-во; мембранная технология, использование
32.МБ.27
первапорация
 мембраны, плотность потока, влияние площади
32.МБ.55
перемешивание
 обратное, в газовой фазе; реакторы **32.МБ.82**
переноса процесс
 алканы; мембраны **32.МБ.26**
 газы; проницаемость **32.МБ.24**
 ионный перенос; молекулы **32.МБ.1**
 мембраны, получение, свойства; углерод
32.МБ.96
 проницаемость; аммиак **32.МБ.140**
 функционализация, влияние; углерод **32.МБ.14**
пестициды
 удаление; мышьяк, удаление **32.МБ.132**
 хлорированные нецелевые, идентификация; ЖХ/МС
32.МБ.28
пищевая промышленность
 сточные воды очистка **32.МБ.42**
пищевые продукты анализ
 пестициды, хлорированные нецелевые,
 идентификация, ЖХ/МС **32.МБ.28**
плазмохимический процесс
 состояние и перспективы; водород **32.МБ.2**
пленки
 био; реакторы, био **32.МБ.81**
 поливинилиденфторидные; мембраны, пористые,
 изготовление **32.МБ.111**
 серебро; мембраны, палладиевые **32.МБ.123**
 тонкие, многокомпонентные; диффузия **32.МБ.61**
 – разделение **32.МБ.128**
поверхности
 мембраны; осадки, уменьшение **32.МБ.83**
 самосмазывающаяся; мембраны, толстые и
 макропористые **32.МБ.110**
подложки
 мембраны, толстые и макропористые; алюминий,
 анодный **32.МБ.110**
полиакрилонитрил
 волокна, полые, получение; наноматериалы
32.МБ.91
 модифицирование; мембраны полимерные,
 ультрафильтрационные **32.МБ.112**
полиамиды
 волокна, полые; полиэфиры простые **32.МБ.128**
полиацетилены
 фторсодерж., синтез, свойства; мембраны
32.МБ.25
поливинилиденфторид
 мембраны, ультрафильтрационные композитные;
 алюминий оксид, наночастицы, устойчивость к
 загрязнению **32.МБ.49**
поливиниловый спирт
 волокна, полые; полисульфоны, смеси **32.МБ.92**
 основа; полиформилметилпиридиний **32.МБ.114**

- полималеиновая кислота**
волокна, полые, получение; наноматериалы
32.МБ.91
- полимеры**
винилиденфторид; мембраны **32.МБ.35**
винильные; модифицирование **32.МБ.112**
- полисилоксаны**
мембраны, диметил-, амингидроксифункционализированные; газы **32.МБ.24**
- полисульфоны**
карбоксилированный; мембраны полимерные, ультрафильтративные, состав, получение
32.МБ.50
мембраны полимерные, многослойные;
полиэтиленоксид **32.МБ.94**
модифицирование; мембраны полимерные, ультрафильтративные **32.МБ.112**
смеси; волокна, полые **32.МБ.92**
- полиуретаны**
мембраны полимерные, ультрафильтративные, состав, получение; полисульфоны, карбоксилированный **32.МБ.50**
расширенные диольными цепями; мембраны
32.МБ.26
- полифениленоксиды**
и его производные, использование; мембраны, получение, свойства **32.МБ.96**
- полиформилметилпиридиний**
поливиниловый спирт, основа; мембраны, анионитные электродиализные **32.МБ.114**
- полиэлектролиты**
переноса процесс; ионный перенос **32.МБ.1**
- полиэтиленоксид**
мембраны полимерные, многослойные; полисульфоны
32.МБ.94
- полиэтилентерефталат**
-мембраны; мембраны полимерные, облученные ионами Cl^{9+} , структурные свойства **32.МБ.88**
- полиэфирные простые**
полиамиды; волокна, полые **32.МБ.128**
- пористые материалы**
гомо и гетеро; мембраны **32.МБ.130**
нано-, получение, свойства; ксерогели
32.МБ.12
стекла; мембраны, гибридные, органико-неорганические, устойчивость, эффект разряда, получение, свойства **32.МБ.15**
- порошки**
окисление, Ce(3+) до Ce(4+); церий **32.МБ.22**
- порфирины**
полимеризованные; мембраны **32.МБ.117**
- поры**
мембраны; волокна, нано, мезопористые, ориентированные, получение, свойства **32.МБ.51**
размер, влияние; микрофльтрация **32.МБ.69**
- проницаемость**
аммиак; мембраны **32.МБ.140**
газы; сорбционная способность **32.МБ.24**
кислород, газы; азот **32.МБ.139**
- мембраны **32.МБ.13**
мембраны, поволоконистые; алюминий оксид
32.МБ.113
- полиацетилены, фторсодерж., синтез, свойства
32.МБ.25
- наночистота; мембраны **32.МБ.79**
селективность; ионы **32.МБ.117**
- протонирование**
влияние; системы **32.МБ.59**
- прусская голубая**
каликсарены, п-сульфонато-; переноса процесс
32.МБ.1
- псевдооживленный слой**
реакторы; мембраны **32.МБ.82**
- пузырьки**
эмульсии; массоперенос **32.МБ.82**
- разделение**
водорода и азота; мембраны полимерные, многослойные **32.МБ.94**
волокна, полые; поливиниловый спирт **32.МБ.92**
галогениды; мембранная технология **32.МБ.108**
испарение, диффузионное; метиловый спирт
32.МБ.46
мембраны, жидкие, эмульсионные; капли, внутренние, распределение по размерам
32.МБ.53
- заряженные; ультрафильтрация **32.МБ.129**
- композиционные материалы, нано- **32.МБ.77**
наночистота; мембраны **32.МБ.95**
рыбные продукты, бульоны рыбные, переработка; концентрирование **32.МБ.118**
смеси; волокна, полые **32.МБ.90**
углерод диоксид; азот **32.МБ.128**
эмульсии, М/В; наночистота **32.МБ.107**
- распределение**
цеолиты; наночастицы **32.МБ.131**
- растворители**
орг., удаление; газы отходящие очистка
32.МБ.5
- растворы**
гидразинсодержащие; модифицирование **32.МБ.112**
солянокислые; транспортные свойства **32.МБ.59**
транспортные свойства, электро-; мембраны, композитные ПАНИ, МФ-4СК **32.МБ.57**
- рафинирование**
масла растительные; мембраны, микропористая, применение **32.МБ.97**
- реакторы**
био; мембраны, использование **32.МБ.135**,
32.МБ.81
- сточные воды очистка **32.МБ.40**
емкостные, непрерывного действия;
ультрафильтрация **32.МБ.101**
мембранные; мембраны, обрастание **32.МБ.6**
мембраны; псевдооживленный слой **32.МБ.82**
- рентгенофлуоресцентный анализ**
ртуть определение; вода анализ **32.МБ.31**
- ртуть**
регенерация; хитозаны **32.МБ.115**
- ртуть определение**
вода анализ; фильтрация **32.МБ.31**
- рыбные продукты**
бульоны рыбные, переработка; разделение
32.МБ.118
- свинец-барий ниобаты**
твердые растворы, со структурой пироклора;
свинец-стронций ниобаты **32.МБ.65**
- свинец-стронций ниобаты**
свинец-барий ниобаты; твердые растворы, со

- структурой пироклора 32.МБ.65
- серебро**
металлическое, слой; мембраны, гибридные, бактерицидные свойства 32.МБ.86
пленки; мембраны, палладиевые 32.МБ.123
- серная кислота**
транспортные свойства, электро-; мембраны, композитные ПАНИ, МФ-4СК 32.МБ.57
- силаны*толил-**
фенил-силаны; термические свойства 32.МБ.56
- силаны*фенил-**
термические свойства; толил-силаны 32.МБ.56
- силикагель**
мембраны, гибридные, синтез, характеристика; сополимеры блок, иономерные, основа 32.МБ.7
- сита**
нанотехнология; мембраны 32.МБ.3
- сополимеры**
волокна, полые, получение; наноматериалы 32.МБ.91
этилметакрилат, 2-гидрокси-; мембраны полимерные, селективные 32.МБ.48
- сополимеры блок**
ди-; разделение 32.МБ.128
иономерные, основа; мембраны, гибридные, синтез, характеристика 32.МБ.7
- сорбционная способность**
газы; проницаемость 32.МБ.24
- сорбция**
изотопы радиоактивные; опытная установка 32.МБ.136
- спектроскопия КР**
газы; межмолекулярное взаимодействие 32.МБ.17
- стекла**
пористые материалы; мембраны, гибридные, органо-неорганические, устойчивость, эффект разряда, получение, свойства 32.МБ.15
- сточные воды очистка**
азот, аммонийный, удаление 32.МБ.37
дистилляция; мембраны, использование 32.МБ.106
керамика; мембраны, использование 32.МБ.41
красители, реактивные, удаление; ультрафильтрация 32.МБ.137
мембраны, использование 32.МБ.133
-- осмос обратный 32.МБ.105
металлы тяжелые, удаление; ультрафильтрация 32.МБ.67
пищевая промышленность 32.МБ.42
реакторы, био; мембраны, использование 32.МБ.135
текстильная промышленность; реакторы, био 32.МБ.40
трупные; ультрафильтрация 32.МБ.39
уран, ионы U(6+), удаление; кобальт, ионы Co(2+), удаление 32.МБ.38
фильтрация; мембраны, использование 32.МБ.138
эмульсии; масла, использование 32.МБ.68
- стронций ниобаты*свинец-**
свинец-барий ниобаты; твердые растворы, со структурой пироклора 32.МБ.65
- стронций-кобальт-галлий оксиды*лантан-**
мембраны; транспортные свойства 32.МБ.23
- структурный анализ**
мембраны полимерные, ультрафильтрационные; электросинтез 32.МБ.58
- сшивание**
хитозаны; мембраны 32.МБ.115
- твердые растворы**
свинец-стронций ниобаты; свинец-барий ниобаты 32.МБ.65
- текстильная промышленность**
сточные воды очистка; реакторы, био 32.МБ.40
- термические свойства**
толил-силаны; фенил-силаны 32.МБ.56
- термомеханические свойства**
мембраны полимерные, облученные ионами Cl{9+}, структурные свойства; полиэтилентерефталат, - мембраны 32.МБ.88
- термостойкость**
мембраны; кремний диоксид 32.МБ.21
- течение**
фильтрационное; частицы, взаимодействие 32.МБ.100
- толил-силаны**
фенил-силаны; термические свойства 32.МБ.56
- толуол**
мембраны, жидкие, эмульсионные; капли, внутренние, распределение по размерам 32.МБ.53
- топливные элементы**
мембраны полимерные; электроды, пористые, влияние капиллярных сил на вольт-амперную характеристику 32.МБ.71
мембраны, протонпроводящие типа "Nuplon" 32.МБ.99
портативные конструкции, углеводородные мембраны, мембраны Nafion, сроки службы, гибкие технологии 32.МБ.109
прямые метанольные; мембраны, Nafion 32.МБ.70
- травление**
распыление; аргон 32.МБ.30
- транспорт**
транспортные свойства; калий 32.МБ.60
- транспортные свойства**
аминокислоты; протонирование, влияние, системы 32.МБ.59
калий; ионы 32.МБ.60
фильтры, нано, амфотерные; электрокинетические явления 32.МБ.72
электро-; мембраны, композитные ПАНИ, МФ-4СК 32.МБ.57
электролиз; мембраны 32.МБ.23
- транспортный процесс**
мембраны, полимерные; трибутил-фосфат 32.МБ.32
- трещинообразование**
микрофильтрация; мембраны, Al[2]O[3]/_a-Al[2]O[3] 32.МБ.69
- трибутил-фосфат**
транспортный процесс; мембраны, полимерные 32.МБ.32
- углеводороды**
C[5]; разделение 32.МБ.46
- углерод**
мембраны, получение, свойства; молекулярные сита 32.МБ.96

- композиционные материалы, нано- **32.МБ.77**
нанотрубки, верхушки; функционализация, влияние **32.МБ.14**
- многостяжные, упорядоченные, ориентация; спектроскопия КР **32.МБ.17**
- формирование; мембраны **32.МБ.127**
наночастицы; мембраны, биол. **32.МБ.9**
- углерод диоксид**
выделение; волокна, полые **32.МБ.8**
мембраны, получение, свойства; углерод **32.МБ.96**
разделение; азот **32.МБ.128**
- углерод оксид**
плазма; модифицирование **32.МБ.87**
- ультразвук**
использование; реакторы **32.МБ.82**
- ультрафильтрация**
красители, реактивные, удаление; сточные воды очистка **32.МБ.137**
мембраны, необратимое загрязнение, изучение; молоко, сепарир. **32.МБ.63**
металлы тяжелые, удаление; сточные воды очистка **32.МБ.67**
микрофильтрация; вода очистка **32.МБ.98**
молоко; мембраны полимерные, использование **32.МБ.141**
опреснение; воды морские **32.МБ.34**
разделение; мембраны, заряженные **32.МБ.129**
реакторы, емкостные, непрерывного действия; моделирование математическое, модель неустойчивого состояния **32.МБ.101**
сточные воды очистка, тьюмные; осмос обратный **32.МБ.39**
- керамика **32.МБ.41**
- мембраны, использование **32.МБ.105**
уран, ионы U(6+), удаление; кобальт, ионы Co(2+), удаление **32.МБ.38**
установка; рыбные продукты, бульоны рыбные, переработка **32.МБ.118**
- уран**
ионы U(6+), удаление; кобальт, ионы Co(2+), удаление **32.МБ.38**
- фазы**
взаимодействие, влияние; кислород **32.МБ.13**
- фенил-силаны**
термические свойства; толил-силаны **32.МБ.56**
- физико-химические свойства**
мембраны; полиацетилены, фторсодерж., синтез, свойства **32.МБ.25**
- фильтрация**
мембраны, засорение; коллоиды **32.МБ.74**
микро; осадки, уменьшение **32.МБ.83**
хемо-, через слой сульфида цинка; ртуть определение **32.МБ.31**
- фильтрование**
мембраны; полимеры, винилиденфторид **32.МБ.35**
сточные воды очистка; мембраны, использование **32.МБ.138**
- фильтры**
вода очистка; мембраны, трековые **32.МБ.103**
мембранные пористые, изготовление; кремний, р-типа **32.МБ.124**
мембраны; контроль качества **32.МБ.104**
нано, амфотерные; электрокинетические явления **32.МБ.72**
- нанотехнология; мембраны **32.МБ.3**
- фосфат*трибутил-**
транспортный процесс; мембраны, полимерные **32.МБ.32**
- функционализация**
влияние; углерод **32.МБ.14**
- хемо-**
через слой сульфида цинка; фильтрация **32.МБ.31**
- хитозаны**
мембраны; сшивание **32.МБ.115**
- хроматография жидкостная высокоэффективная**
мембраны, монолитные; кремний диоксид, кремнезем **32.МБ.125**
- целлюлоза**
изготовление, характеристики, использование; мембраны **32.МБ.76**
- целлюлоза ацетаты**
проницаемость; аммиак **32.МБ.140**
- цеолиты**
ZSM-5; мембраны **32.МБ.77**
наночастицы; распределение **32.МБ.131**
- церий**
окисление, Ce(3+) до Ce(4+); осаждение, одновременное **32.МБ.22**
- церий диоксид**
мембраны, мезопористые, незакрепленные, синтез, свойства; золь-гель технология **32.МБ.16**
- цинк комплексы**
фульминато, 1, 4-диазабицикло_(2.2.2_)октан лиганды; кристаллическая структура, РСТА **32.МБ.126**
- цинк оксид**
нанопроволока, легированные ионами Tb(3+), массивы, синтез, свойства; золь-гель технология **32.МБ.19**
- цирконий диоксид**
мембраны; кремний диоксид **32.МБ.21**
- частицы**
взаимодействие; течение, фильтрационное **32.МБ.100**
коллоиды; мембраны, полупроницаемые, эффективные взаимодействия, системы **32.МБ.73**
- фильтрация **32.МБ.74**
- экстракция**
железо, (3+), извлечение из водных растворов; транспортный процесс **32.МБ.32**
медь, из сернокислотных растворов; мембраны, жидкие эмульсионные, на основе LIX 984N-C **32.МБ.33**
электро-; металлы тяжелые **32.МБ.122**
- электрический потенциал**
_e; микрофильтрация **32.МБ.80**
- электродиализ**
усиленный; мицеллы, использование **32.МБ.10**
- электроды**
пористые; влияние капиллярных сил на вольт-амперную характеристику **32.МБ.71**
- электрокинетические явления**
фильтры, нано, амфотерные; транспортные свойства **32.МБ.72**
- электролиз**
окисление, Ce(3+) до Ce(4+); церий **32.МБ.22**

сточные воды очистка; мембраны, использование
32.МБ.105
 транспортные свойства; мембраны **32.МБ.23**
электролиты
 неорганические, влияние; микрофилтрация
32.МБ.80
электропроводность
 мембраны, МА-41, разность потенциалов; глицин,
 растворы **32.МБ.54**
 проточная; ксерогели **32.МБ.12**
электросинтез
 мембраны полимерные, ультрафилтрационные;
 структурный анализ **32.МБ.58**
электротранспортные свойства
 свинец-стронций ниобаты; свинец-барий ниобаты
32.МБ.65
электрохимические свойства
 мембраны, анионитные электродиализные;
 поливиниловый спирт, основа **32.МБ.114**

эмульсии
 М/В; разделение **32.МБ.107**
 масла, использование; сточные воды очистка
32.МБ.68
 массоперенос; пузырьки **32.МБ.82**
 типа М/В, получение, свойства; капли,
 стабилизированные **32.МБ.20**
эпитаксия
 диффузия; пленки, тонкие, многокомпонентные
32.МБ.61
этан
 волокна, полые; мембраны **32.МБ.90**
этилен
 волокна, полые; мембраны **32.МБ.90**
этилметакрилат
 2-гидрокси-; сополимеры **32.МБ.48**
этиловый спирт
 вода, смеси; нанофилтрование **32.МБ.79**

Авторский указатель

- | | | | |
|-------------------------------|-----------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Acharya N. K. 32.МБ.88 | Bouhria M. 32.МБ.34 | Damay F. 32.МБ.47 | Ghielmi Alessandro 32.МБ.99 |
| Acosta J. L. 32.МБ.7 | Brik M. 32.МБ.40 | De Moura M. L. N. 32.МБ.97 | Gohil G. S. 32.МБ.10 |
| Ahn Kyu-Hong 32.МБ.36 | Brilman D. W. F. 32.МБ.78 | Decker A. E. 32.МБ.20 | Goldberg Bernd 32.МБ.138 |
| Ait-Amar H. 32.МБ.40 | Brookes Adam 32.МБ.6 | Del Rio C. 32.МБ.7 | Gomez Elisa 32.МБ.101, |
| Albizane A. 32.МБ.34 | Bryk Pawel 32.МБ.73 | Delaunay D. 32.МБ.141 | 32.МБ.37 |
| Aminabahi T. M. 32.МБ.26 | Buelna G. 32.МБ.16 | Delimi Rachid 32.МБ.122 | Gomez Jose L. 32.МБ.101 |
| Andrews Rodney 32.МБ.17 | Cao Chun 32.МБ.131 | Deng Maicun 32.МБ.94 | Gomez Jose-Luis 32.МБ.37 |
| Aoki Nobuhiro 32.МБ.83 | Cao Yiming 32.МБ.77 | Denizli Adil 32.МБ.48 | Goncalves A. G. 32.МБ.97 |
| Aparicio M. 32.МБ.47 | Carnevale R. 32.МБ.29 | Deshmukh S. A. R. K. | Gorouhi Elham 32.МБ.68 |
| Arcella Vincenzo 32.МБ.99 | Caro Jurgen 32.МБ.84 | 32.МБ.82 | Grasselli M. 32.МБ.111 |
| Arica Yakup 32.МБ.48 | Cents A. H. G. 32.МБ.82 | Dindore V. Y. 32.МБ.78 | Grigoras K. 32.МБ.124 |
| Awasthi Kamendra 32.МБ.88 | Chakma Amit 32.МБ.128 | Dohmann Max 32.МБ.133 | Gu Lei 32.МБ.69 |
| Azzopardi Barry 32.МБ.67 | Chakraborty Mousumi | Donato L. 32.МБ.29 | Gu Y. S. 32.МБ.20 |
| Badani Z. 32.МБ.40 | 32.МБ.53 | Doneva Teodora 32.МБ.63 | Guidelli Rolando 32.МБ.60 |
| Baggenstos Martin 32.МБ.135 | Chang Rakwoo 32.МБ.9 | Dopkens Eckart 32.МБ.135 | Hankins Nick 32.МБ.67 |
| Balu K. 32.МБ.50 | Chaufer Bernard 32.МБ.63, | Drioli E. 32.МБ.29 | Hao Wangchun 32.МБ.35 |
| Bandini Serena 32.МБ.106 | 32.МБ.141 | Eijkel Jan C. T. 32.МБ.3 | Hao Yanxia 32.МБ.113 |
| Barnett S. M. 32.МБ.107 | Chen Huan Lin 32.МБ.46 | El Feki H. 32.МБ.42 | Haraya Kenji 32.МБ.96 |
| Bart Hans-Jorg 32.МБ.53 | Chen Jianyu 32.МБ.81 | Ezzati Abolfazl 32.МБ.68 | He GaoHong 32.МБ.94 |
| Baumgarten Sven 32.МБ.133 | Chen Jun 32.МБ.61 | Faille Christine 32.МБ.63 | Hilal Nidal 32.МБ.67 |
| Becucci Lucia 32.МБ.60 | Chen Yong 32.МБ.94 | Fernandez-Cruz M. 32.МБ.141 | Hinds Bruce J. 32.МБ.14, |
| Bedendo Gizelle C. 32.МБ.89 | Cheng Fangyi 32.МБ.61 | Feng Xianshe 32.МБ.128 | 32.МБ.17 |
| Begoin Lilian 32.МБ.63, | Cho Jinwoo 32.МБ.36 | Fiedler Haidi D. 32.МБ.89 | Hirao Kazuyuki 32.МБ.15 |
| 32.МБ.141 | Choi In-Hwan 32.МБ.43 | Fievet Patrick 32.МБ.72 | Holmes Justin D. 32.МБ.51 |
| Bein Thomas 32.МБ.51 | Choi Yong-Jin 32.МБ.114 | Figoli A. 32.МБ.29 | Hong Juan 32.МБ.76 |
| Bektas Sema 32.МБ.48 | Chopra Nitin 32.МБ.14, | Fisher Ellen R. 32.МБ.87 | Hosoya Ken 32.МБ.125 |
| Ben Salah A. 32.МБ.42 | 32.МБ.17 | Font Josep 32.МБ.41 | Huang Jin Xing 32.МБ.46 |
| Benezech Thierry 32.МБ.63 | Chou Shulei 32.МБ.61 | Ford David M. 32.МБ.116 | Huang Sheng Jian 32.МБ.44 |
| Benito J. M. 32.МБ.121 | Chung Tai Shung 32.МБ.131 | Frade J. R. 32.МБ.23 | Huang Ying 32.МБ.105 |
| Beppu Marisa M. 32.МБ.115 | Chung Tai-Shung 32.МБ.139 | Franssila S. 32.МБ.124 | Huang Zhen 32.МБ.131 |
| Betz N. 32.МБ.111 | Colomer M. T. 32.МБ.12 | Freeman Benny D. 32.МБ.25 | Hupp Joseph T. 32.МБ.117 |
| Bhagwat P. V. 32.МБ.88 | Conesa A. 32.МБ.121 | Fuchs W. 32.МБ.40 | Ikegami Tohru 32.МБ.125 |
| Blanpain-Avet Pascal 32.МБ.63 | Cot L. 32.МБ.42 | Fujiwara Ichiro 32.МБ.96 | Imokawa G. 32.МБ.30 |
| Bockrath Bradley 32.МБ.17 | Cott Daire J. 32.МБ.51 | Fukumi Kohei 32.МБ.15 | Innocent Christophe 32.МБ.91 |
| Bodalo Antonio 32.МБ.101, | Cunha Petrus J. C. 32.МБ.97 | Furac L. 32.МБ.132 | Irisawa Jun 32.МБ.52 |
| 32.МБ.37 | Dach H. 32.МБ.34 | Garcia-Valls Ricard 32.МБ.41 | Jacobs E. P. 32.МБ.11 |
| Boi Cristiana 32.МБ.106 | Dafinov Anton 32.МБ.41 | Geens J. 32.МБ.79 | Javaid Asad 32.МБ.5 |
| Bombach Hartmut 32.МБ.108 | Daiko Y. 32.МБ.47 | Genc Omer 32.МБ.48 | Jefferson Bruce 32.МБ.6 |

- Jiang Lan Ying 32.МБ.131, 32.МБ.139
 Joseph Kuruvilla 32.МБ.93
 Judd Simon 32.МБ.6
 Jun Wanqin 32.МБ.1
 Jurado J. R. 32.МБ.7
 Kang Won Ho 32.МБ.44
 Karakulski Krzysztof 32.МБ.39
 Kashima Yukari 32.МБ.123
 Kavitskaya A. A. 32.МБ.129
 Kawabe Kazuhiro 32.МБ.15
 Kharton V. V. 32.МБ.13, 32.МБ.23
 Kikukawa Takashi 32.МБ.15
 Kim In-Chul 32.МБ.43
 Kim Myung-man 32.МБ.100
 Kimura Naomichi 32.МБ.75
 Kitada Satoshi 32.МБ.8
 Klein L. C. 32.МБ.47
 Konosu Yuichi 32.МБ.75
 Kostianen R. 32.МБ.124
 Kosutic K. 32.МБ.132
 Kotiaho T. 32.МБ.124
 Kovalevsky A. V. 32.МБ.13
 Kubo Takuya 32.МБ.125
 Kuipers J. A. M. 32.МБ.82
 Kulprathipanja Santi 32.МБ.131
 Kulshrestha Vaibhav 32.МБ.88
 Kumarasamy M. D. K. 32.МБ.50
 Kunst B. 32.МБ.132
 Kuo Yen-Ning 32.МБ.76
 Kuraoka Koji 32.МБ.15
 Kweon Ji Hyang 32.МБ.36
 Laranjeira Mauro C. M. 32.МБ.89
 Larbot A. 32.МБ.34, 32.МБ.42
 Latha C. S. 32.МБ.50
 Laverman J. A. 32.МБ.82
 Laviades-Garcia de Guadiana C. 32.МБ.141
 Lee Hoi Kwan 32.МБ.44
 Lee Kew-Ho 32.МБ.43
 Lee Sun Yong 32.МБ.126
 Lee Yong Su 32.МБ.44
 Lee Young Moo 32.МБ.126
 Leon Gerardo 32.МБ.37
 Li Hui 32.МБ.94
 Li Jiansheng 32.МБ.113
 Li Y. 32.МБ.19
 Li Yi 32.МБ.139
 Li Yu Shui 32.МБ.49
 Lin Jerry Y. S. 32.МБ.16
 Lipp Pia 32.МБ.98
 Liu Enhua 32.МБ.35
 Liu Li 32.МБ.128
 Liu Qingling 32.МБ.77
 Liu Wei 32.МБ.21
 Liu Xiaodong 32.МБ.113
 Liu Xiufeng 32.МБ.21
 Liu Youzhi 32.МБ.69
 Loukili H. 32.МБ.34
 Majumder Mainak 32.МБ.14
 Mallikarjuna N. N. 32.МБ.26
 Manago K. 32.МБ.30
 Marozau I. P. 32.МБ.23
 Marques F. M. B. 32.МБ.13
 Masmoudi S. Ben Amar R. 32.МБ.42
 Masuda Toshio 32.МБ.25
 Masukawa Y. 32.МБ.30
 Matranga Christopher 32.МБ.17
 Matsumiya Norifumi 32.МБ.8, 32.МБ.90
 Matsumoto Hidetoshi 32.МБ.18, 32.МБ.75
 Matsumura Yasuyuki 32.МБ.123
 Matsuyama Hideto 32.МБ.8, 32.МБ.90
 Maximo Fuensanta M. 32.МБ.101
 McClements D. J. 32.МБ.20
 Meincken M. 32.МБ.11
 Mello Renata S. 32.МБ.89
 Melnyk Ludmyla 32.МБ.130
 Menichini F. 32.МБ.29
 Mikami Masuhiro 32.МБ.52
 Min Byoung-Ryol 32.МБ.43
 Minagawa Mie 32.МБ.75
 Minakuchi Hiroyoshi 32.МБ.125
 Mishina Olga 32.МБ.108
 Miyajima Yuuko 32.МБ.83
 Mohammadi Toraj 32.МБ.68
 Mohan D. 32.МБ.50
 Moncelli Maria Rosa 32.МБ.60
 Montiel Claudia M. 32.МБ.101
 Moon Seung-Hyeon 32.МБ.114
 Morris Michael A. 32.МБ.51
 Murase Koichi 32.МБ.83
 Mzyk Z. 32.МБ.31
 Nagarale R. K. 32.МБ.10
 Naidu B. Vijaya Kumar 32.МБ.26
 Naito Toshio 32.МБ.83
 Nakanishi Kazuki 32.МБ.125
 Naumann Renate 32.МБ.60
 Naumovich E. N. 32.МБ.13, 32.МБ.23
 Nelson Andrew P. 32.МБ.117
 Niederschlag Elke 32.МБ.108
 Nome Faruk 32.МБ.89
 Nuengjamnong Chackrit 32.МБ.36
 O'Donnell Jodi L. 32.МБ.117
 Ogata Tomoyuki 32.МБ.125
 Ogunbiyi Oluwaseun O. 32.МБ.67
 Orecki Aleksander 32.МБ.39
 Pan Zu Ren 32.МБ.46
 Park E. 32.МБ.107
 Park Ho Bum 32.МБ.126
 Park Ji-Min 32.МБ.114
 Paugam L. 32.МБ.141
 Peeters K. 32.МБ.79
 Persin M. 32.МБ.34
 Petkov Nikolay 32.МБ.51
 Petrov Stojko Petrov 32.МБ.137
 Phina-Ziebin C. 32.МБ.141
 Platschek Barbara 32.МБ.51
 Poinsignon Christiane 32.МБ.122
 Pollice Alfieri 32.МБ.6
 Polprasert Chongrak 32.МБ.36
 Pospiech Beata 32.МБ.32
 Qiu Jieshan 32.МБ.77
 Qusay F. Alsahy 32.МБ.92
 Rabiller-Baudry Murielle 32.МБ.63, 32.МБ.141
 Rajini R. 32.МБ.24
 Rane N. 32.МБ.16
 Rangarajan R. 32.МБ.10
 Reddy B. S. R. 32.МБ.24
 Reeve R. W. 32.МБ.70
 Rocha J. 32.МБ.23
 Rodriguez M. A. 32.МБ.121
 Roux S. P. 32.МБ.11
 Saffaj N. 32.МБ.34
 Sakaguchi Toshikazu 32.МБ.25
 Sanda Fumio 32.МБ.25
 Sandeaux Jacqueline 32.МБ.122
 Sarti Giulio Cesare 32.МБ.106
 Shai Mohammed 32.МБ.72
 Schiestel Thomas 32.МБ.84
 Scott K. 32.МБ.70
 Sengupta Bina 32.МБ.33
 Sengupta R. 32.МБ.33
 Senthilkumar U. 32.МБ.24
 Seta Patrick 32.МБ.91
 Shahi Vinod K. 32.МБ.10
 Shanthanalakshmi D. 32.МБ.50
 Shantz Daniel F. 32.МБ.116
 Shaula A. L. 32.МБ.13
 Shimizu Satoshi 32.МБ.90
 Shimogaki H. 32.МБ.30
 Shinoda Wataru 32.МБ.52
 Shiotsuki Masashi 32.МБ.25
 Shirai Ryuichi 32.МБ.123
 Sikanen T. 32.МБ.124
 Singh Gurdev 32.МБ.74
 Singh M. 32.МБ.88
 Sipos L. 32.МБ.132
 Si-Salah A. 32.МБ.40
 Sitko R. 32.МБ.31
 Smara Abdelaziz 32.МБ.122
 Song Lianfa 32.МБ.74
 Sorensen Poul Erik 32.МБ.62
 Statti G. A. 32.МБ.29
 Stelter Michael 32.МБ.108
 Stephen Ranimol 32.МБ.93
 Stojchev Pencho Angelov 32.МБ.137
 Subrahmanyam N. 32.МБ.33
 Suda Hiroyuki 32.МБ.96
 Sun Xiuyun 32.МБ.113
 Swamy B. K. Kendaganna
 Siddaramaiah 32.МБ.26
 Szymczyk Anthony 32.МБ.72
 Takada Akira 32.МБ.52
 Tanaka Nobuo 32.МБ.125
 Tanioka Akihiko 32.МБ.18, 32.МБ.75
 Tejera Maria 32.МБ.37
 Teramoto Masaaki 32.МБ.8, 32.МБ.90
 Thaitrong Numrin 32.МБ.117
 Thomas Sabu 32.МБ.93
 Tieke Bernd 32.МБ.1
 Tomaszewska Maria 32.МБ.39
 Tong Jianhua 32.МБ.123
 Toutianoush Ali 32.МБ.1
 Troglia Claudio 32.МБ.99
 Tsapiuk Eugene 32.МБ.130
 Tsipis E. V. 32.МБ.23
 Tsuji Masahita 32.МБ.83
 Tsuzuki Seiji 32.МБ.52
 Tundis R. 32.МБ.29
 Urata Shingo 32.МБ.52
 Valente A. A. 32.МБ.23
 Van den Berg Albert 32.МБ.3
 Van der Bruggen B. 32.МБ.79
 Van Sint Annaland M. 32.МБ.82
 Vandecasteele C. 32.МБ.79
 Versteeg G. F. 32.МБ.78
 Vidonne Alain 32.МБ.72
 Vieira Rodrigo S. 32.МБ.115
 Vijay Y. K. 32.МБ.88
 Violi Angela 32.МБ.9
 Viotto L. A. 32.МБ.97
 Viskup A. P. 32.МБ.13, 32.МБ.23
 Walkowiak Wladyslaw 32.МБ.32
 Wang Haihui 32.МБ.84
 Wang Haowei 32.МБ.110
 Wang Hui 32.МБ.110
 Wang Li 32.МБ.105
 Wang Lianjun 32.МБ.113
 Wang Tonghua 32.МБ.77
 Watabe Yoshiyuki 32.МБ.125
 Wavhal Dattatray S. 32.МБ.87
 Wei Qi-feng 32.МБ.22
 Wei Yong-Ming 32.МБ.92
 Werth Steffen 32.МБ.84
 Witte Marco 32.МБ.98
 Wong Fook-Sin 32.МБ.80
 Wozniak Michal J. 32.МБ.32
 Wu Jian 32.МБ.91
 Wu Kai 32.МБ.92
 Xia Wen-tang 32.МБ.22
 Xiang Chai Bao 32.МБ.49
 Xiao Y. 32.МБ.19
 Xie Wuxi 32.МБ.69
 Xing Weihong 32.МБ.80
 Xu Liming 32.МБ.21
 Xu Nanping 32.МБ.80
 Xu Zhen-Liang 32.МБ.92
 Xu Zhi-Kang 32.МБ.91
 Yamamoto Ryotaro 32.МБ.18, 32.МБ.75

- Yamamoto Yasuhiko 32.МБ.83
 Yamashita Masaru 32.МБ.15
 Yan Lu 32.МБ.49
 Yang L. 32.МБ.19
 Yang Yiwei 32.МБ.69
 Yaremchenko A. A. 32.МБ.23
 Yazawa Tetsuo 32.МБ.15
- Ye C. 32.МБ.19
 Ye Peng 32.МБ.91
 Ye Zhen 32.МБ.94
 Yeon Kyeong-Но 32.МБ.114
 Yoo Sukjoon 32.МБ.116
 Yoshimune Miki 32.МБ.96
 Younssi S. Alami 32.МБ.34
- Yu E. H. 32.МБ.70
 Zawisza B. 32.МБ.31
 Zhang Baoquan 32.МБ.21
 Zhang Fang 32.МБ.69
 Zhang L. 32.МБ.19
 Zhang Lin 32.МБ.46
 Zhang Lixin 32.МБ.35
- Zhang Qi-xiu 32.МБ.22
 Zhang Wenjun 32.МБ.69
 Zhao Yijiang 32.МБ.80
 Zhou Zhi Jun 32.МБ.46
 Zou H. 32.МБ.16
 Zydhey Andrew L. 32.МБ.100

- Агеев Е. П. 32.МБ.55
 Аристов И. В. 32.МБ.59
 Ахапкина Е. Н. 32.МБ.104
 Ашихмин Д. Н. 32.МБ.65
 Баковец В. В. 32.МБ.56
 Березина Н. П. 32.МБ.57
 Бильдюкевич А. В. 32.МБ.112
 Бобрешова О. В. 32.МБ.54,
 32.МБ.59
 Боева Н. П. 32.МБ.118
 Бочкарев А. И. 32.МБ.118
 Бредихина О. В. 32.МБ.118
 Бричка А. В. 32.МБ.127
 Бричка С. Я. 32.МБ.127
 Ван Дер Хорст К. 32.МБ.28
 Вихорева Г. А. 32.МБ.55
 Волков В. В. 32.МБ.4
 Воротынцев И. В. 32.МБ.140
 Гасенко В. Г. 32.МБ.71
 Глухова Л. П. 32.МБ.45
 Гора Л. 32.МБ.4
 Горячий Н. В. 32.МБ.27
 Дзюбенко В. Г. 32.МБ.98
 Дроздов П. Н. 32.МБ.140
 Дубяга В. П. 32.МБ.98
 Дьячкова Н. Г. 32.МБ.54
- Епимахов В. Н. 32.МБ.136
 Ерохина Л. В. 32.МБ.98
 Жабин Г. 32.МБ.120
 Загородных Л. А. 32.МБ.54,
 32.МБ.59
 Зеленина Л. Н. 32.МБ.56
 Иванов М. 32.МБ.66
 Каптейн Ф. 32.МБ.4
 Карпенко А. А. 32.МБ.58
 Карпенко М. А. 32.МБ.58
 Карякин Н. В. 32.МБ.140
 Касперчик В. П. 32.МБ.112
 Кода В. Ю. 32.МБ.127
 Колзунова Л. Г. 32.МБ.58
 Кравчик А. Е. 32.МБ.85
 Криворучко А. П. 32.МБ.38
 Кубайси А. А.-Р. 32.МБ.57
 Кудакеева С. Р. 32.МБ.65
 Кудряшов В. Л. 32.МБ.64
 Кулапин А. И. 32.МБ.95
 Кулапина Е. Г. 32.МБ.95
 Кулинцов П. И. 32.МБ.59
 Ларин В. Е. 32.МБ.104
 Магсумов М. И. 32.МБ.4
 Макаренков В. И. 32.МБ.103
 Маньшев Д. А. 32.МБ.85
- Матушкина Н. Н. 32.МБ.55
 Мензиков С. А. 32.МБ.119
 Мензикова О. В. 32.МБ.119
 Михалева Н. М. 32.МБ.95
 Накоряков В. Е. 32.МБ.71
 Наследникова А. Ф. 32.МБ.98
 Нищенко М. М. 32.МБ.127
 Овчинский В. А. 32.МБ.95
 Островская В. М. 32.МБ.85
 Павлов Ю. 32.МБ.120
 Паршина А. В. 32.МБ.54
 Первов А. 32.МБ.120
 Поворов А. А. 32.МБ.98
 Подкорытов А. Л. 32.МБ.65
 Поляков Л. В. 32.МБ.102
 Попов А. А. 32.МБ.119
 Попов О. В. 32.МБ.85
 Приходько Г. П. 32.МБ.127
 Рамзина Т. А. 32.МБ.45
 Савельева Т. И. 32.МБ.45
 Свитцов А. А. 32.МБ.27
 Семенова С. И. 32.МБ.86
 Сидорова Е. В. 32.МБ.4
 Словецкий Д. И. 32.МБ.2
 Соколова Е. В. 32.МБ.65
 Солодихин Н. И. 32.МБ.98
- Спиридонова Е. Ю.
 32.МБ.104
 Стенин Ю. Г. 32.МБ.56
 Суранович В. Н. 32.МБ.103
 Те Гиффель М. 32.МБ.28
 Тепляков В. В. 32.МБ.4
 Трусов Л. И. 32.МБ.4
 Тымчук С. Н. 32.МБ.104
 Уваров В. И. 32.МБ.4
 Федотов Ю. А. 32.МБ.55
 Финогенов Д. В. 32.МБ.86
 Фрог Н. П. 32.МБ.102
 Цодиков М. В. 32.МБ.4
 Чернова Р. К. 32.МБ.95
 Четвериков В. В. 32.МБ.136
 Чусова Т. П. 32.МБ.56
 Шаталов В. В. 32.МБ.45
 Шевченко С. А. 32.МБ.85
 Шиненкова Н. А. 32.МБ.98
 Шишова И. И. 32.МБ.98
 Школьников Е. И. 32.МБ.4
 Штин С. А. 32.МБ.65
 Юрлова Л. Ю. 32.МБ.38
 Яскевич А. Л. 32.МБ.112

Указатель источников

- Adsorption. 2005. 11, № 1 32.МБ.115
 Adv. Colloid and Interface Sci.. 2005. 116, № 1–3 32.МБ.1
 Adv. Fuel Cell Technol.. 2005. 9, № 5 32.МБ.109
 Angew. Chem. Int. Ed.. 2005. 44, № 42 32.МБ.84
 Appl. Surface Sci.. 2005. 249, № 1–4 32.МБ.110
 Appl. Surface Sci.. 2005. 252, № 5 32.МБ.11
 Chem. Commun.. 2006, № 11 32.МБ.77
 Chem. Eng. J.. 2005. 112, № 1–3 32.МБ.5
 Chem. Eng. Sci.. 2005. 60, № 15 32.МБ.100
 Chem. Eng. Sci.. 2005. 60, № 15 32.МБ.101
 Chem. Lett.. 2005. 34, № 6 32.МБ.19
 Chem. Lett.. 2005. 34, № 7 32.МБ.96
- Chin. J. Chem. Eng.. 2006. 14, № 1 32.МБ.21
 Colloids and Surfaces. A. 2006. 272, № 1–2 32.МБ.53
 Dan. Dairy and Food Ind.-Worldwide. 2005, № 14 32.МБ.62
 Desalination. 2005. 172, № 2 32.МБ.87
 Desalination. 2005. 173, № 1 32.МБ.41
 Desalination. 2005. 174, № 3 32.МБ.6
 Desalination. 2005. 179, № 1–3 32.МБ.36
 Desalination. 2005. 183, № 1–3 32.МБ.106
 Desalination. 2005. 184, № 1–3 32.МБ.129
 Desalination. 2005. 184, № 1–3 32.МБ.130
 Desalination. 2005. 184, № 1–3 32.МБ.37
 Desalination. 2005. 185, № 1–3 32.МБ.39

- Desalination. 2005. 185, № 1–3 32.МБ.40
 Desalination. 2005. 185, № 1–3 32.МБ.67
 Desalination. 2005. 185, № 1–3 32.МБ.68
 Desalination. 2006. 191, № 1 32.МБ.141
 Desalination. 2006. 192, № 1–3 32.МБ.63
 Desalination. 2006. 193, № 1–3 32.МБ.29
 Desalination. 2006. 193, № 1–3 32.МБ.43
 Desalination. 2006. 193, № 1–3 32.МБ.46
 DVGW Energ. Wasser-Prax.. 2006. 57, № 2 32.МБ.133
 Erzmetall. 2006. 59, № 1 32.МБ.108
 Eur. J. Inorg. Chem.. 2005, № 20 32.МБ.61
 Gongyeshui chuli=Ind. Water Treat.. 2005. 25, № 11 32.МБ.81
 Gongyeshui chuli=Ind. Water Treat.. 2005. 25, № 3 32.МБ.35
 Gongyeshui chuli=Ind. Water Treat.. 2005. 25, № 4 32.МБ.105
 Huagong xuebao=J. Chem. Ind. and Eng. (China). 2005. 56, № 7 32.МБ.69
 Hydrometallurgy. 2006. 81, № 1 32.МБ.33
 Ind. and Eng. Chem. Res.. 2005. 44, № 16 32.МБ.82
 Ind. and Eng. Chem. Res.. 2005. 44, № 17 32.МБ.128
 Ind. and Eng. Chem. Res.. 2005. 44, № 20 32.МБ.99
 Ind. and Eng. Chem. Res.. 2006. 45, № 2 32.МБ.139
 J. Amer. Ceram. Soc.. 2005. 88, № 12 32.МБ.44
 J. Amer. Chem. Soc.. 2005. 127, № 25 32.МБ.14
 J. Amer. Chem. Soc.. 2005. 127, № 38 32.МБ.60
 J. Amer. Chem. Soc.. 2006. 128, № 12 32.МБ.51
 J. Appl. Electrochem.. 2006. 36, № 1 32.МБ.70
 J. Appl. Polym. Sci.. 2005. 96, № 3 32.МБ.26
 J. Appl. Polym. Sci.. 2005. 97, № 3 32.МБ.48
 J. Appl. Polym. Sci.. 2005. 97, № 3 32.МБ.50
 J. Appl. Polym. Sci.. 2005. 98, № 1 32.МБ.92
 J. Appl. Polym. Sci.. 2005. 98, № 3 32.МБ.93
 J. Chromatogr. A. 2005. 1073, № 1–2 32.МБ.125
 J. Colloid and Interface Sci.. 2005. 284, № 2 32.МБ.74
 J. Colloid and Interface Sci.. 2005. 285, № 1 32.МБ.76
 J. Colloid and Interface Sci.. 2005. 286, № 1 32.МБ.75
 J. Cosmet. Sci.. 2005. 56, № 5 32.МБ.30
 J. Food Eng.. 2005. 70, № 4 32.МБ.97
 J. Mater. Sci.. 2005. 40, № 23 32.МБ.121
 J. Membr. Sci.. 2005. 247, № 1–2 32.МБ.42
 J. Membr. Sci.. 2005. 250, № 1–2 32.МБ.114
 J. Membr. Sci.. 2005. 252, № 1–2 32.МБ.131
 J. Membr. Sci.. 2005. 254, № 1–2 32.МБ.24
 J. Membr. Sci.. 2005. 255, № 1–2 32.МБ.78
 J. Membr. Sci.. 2005. 255, № 1–2 32.МБ.79
 J. Membr. Sci.. 2005. 256, № 1–2 32.МБ.113
 J. Membr. Sci.. 2005. 256, № 1–2 32.МБ.16
 J. Membr. Sci.. 2005. 259, № 1–2 32.МБ.15
 J. Membr. Sci.. 2005. 260, № 1–2 32.МБ.123
 J. Mol. Struct.. 2005. 739, № 1–3 32.МБ.126
 J. Phys. Chem. B. 2005. 109, № 29 32.МБ.18
 J. Phys. Chem. B. 2005. 109, № 36 32.МБ.52
 J. Phys. Chem. B. 2006. 110, № 10 32.МБ.9
 J. Solid State Electrochem.. 2005. 9, № 1 32.МБ.23
 J. Solid State Electrochem.. 2006. 10, № 1 32.МБ.12
 J. Solid State Electrochem.. 2006. 10, № 1 32.МБ.13
 JAAS: J. Anal. Atom. Spectrom.. 2006. 21, № 1 32.МБ.31
 Keram. Z.. 2006. 58, № 1 32.МБ.134
 Lab on Chip. 2006. 6, № 1 32.МБ.3
 Langmuir. 2005. 21, № 13 32.МБ.20
 Langmuir. 2006. 22, № 3 32.МБ.17
 Langmuir. 2006. 22, № 4 32.МБ.116
 Langmuir. 2006. 22, № 4 32.МБ.117
 Langmuir. 2006. 22, № 7 32.МБ.73
 Langmuir. 2006. 22, № 8 32.МБ.72
 Macromolecules. 2005. 38, № 20 32.МБ.25
 Macromolecules. 2006. 39, № 3 32.МБ.91
 Mater. Chem. and Phys.. 2005. 94, № 2–3 32.МБ.94
 Mellind Textilber.. 2006. 87, № 3 32.МБ.137
 Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res. B. 2005. 236, № 1–4 32.МБ.111
 Phys. status solidi. A. 2005. 202, № 8 32.МБ.124
 Physicochem. Probl. Miner. Process.. 2005. 39 32.МБ.32
 Polym. Bull.. 2006. 56, № 4–5 32.МБ.88
 Polym. Bull.. 2006. 56, № 4–5 32.МБ.89
 Polymer. 2005. 46, № 12 32.МБ.47
 Polymer. 2005. 46, № 12 32.МБ.7
 Polymer. 2005. 46, № 18 32.МБ.49
 Separ. and Purif. Technol.. 2005. 42, № 2 32.МБ.132
 Separ. and Purif. Technol.. 2005. 42, № 2 32.МБ.80
 Separ. and Purif. Technol.. 2005. 44, № 1 32.МБ.90
 Separ. and Purif. Technol.. 2005. 44, № 3 32.МБ.122
 Separ. and Purif. Technol.. 2005. 46, № 1–2 32.МБ.8
 Separ. and Purif. Technol.. 2005. 47, № 1–2 32.МБ.10
 Separ. and Purif. Technol.. 2005. 47, № 1–2 32.МБ.34
 Suido kyokai zasshi=J. Jap. Water Works Assoc.. 2005. 74, № 2 32.МБ.83
 WWT: Wasserwirt. Wassertechn.. 2006, № 1–2 32.МБ.135
 WWT: Wasserwirt. Wassertechn.. 2006, № 1–2 32.МБ.138
 Zhongnan daxue xuebao. Ziran kexue ban=J. Cent. S. Univ. Sci. and Technol.. 2005. 36, № 3 32.МБ.22
 Аква-Терм. 2005, № 2 32.МБ.66
 Вода и экол.: пробл. и решения. 2005, № 4 32.МБ.107
 Водоочистка. 2005, № 4 32.МБ.120
 Гигиена и сан.. 2005, № 1 32.МБ.104
 Ж. неорган. химии. 2006. 51, № 1 32.МБ.65
 Ж. физ. химии. 2006. 80, № 2 32.МБ.56
 Кинет. и катал.. 2006. 47, № 1 32.МБ.4
 Крит. технол. Мембраны. 2005, № 4 32.МБ.112
 Крит. технол. Мембраны. 2005, № 4 32.МБ.98
 Крит. технол. Мембраны. 2006, № 1 32.МБ.27
 Крит. технол. Мембраны. 2006, № 1 32.МБ.85
 Крит. технол. Мембраны. 2006, № 1 32.МБ.95
 Мелиор. и вод. х-во. 2005, № 2 32.МБ.102
 Наносист., наноматер., нанотехнол.. 2005. 3, № 1 32.МБ.127
 Неорган. матер.. 2006. 42, № 3 32.МБ.140
 Пр-во спирта и ликероводоч. изделий. 2006, № 2 32.МБ.64
 Радиохимия. 2006. 48, № 1 32.МБ.136
 Рыб. пром-сть. 2005, № 4 32.МБ.118
 Сорбц. и хроматогр. процессы. 2006. 6, № 1 32.МБ.54
 Сорбц. и хроматогр. процессы. 2006. 6, № 1 32.МБ.55
 Сыроделие и маслоделие. 2005, № 4 32.МБ.28
 Теор. основы хим. технол.. 2006. 40, № 2 32.МБ.71
 Хим. пром-сть сегодня. 2006, № 3 32.МБ.86
 Хим. технол.. 2006, № 2 32.МБ.45
 Химия высок. энергий. 2006. 40, № 2 32.МБ.2
 Химия и технол. воды. 2006. 28, № 2 32.МБ.38
 Чист. город. 2005, № 4 32.МБ.103
 Экол. и пром-сть России. 2005, ~Нояб. 32.МБ.119
 Электрохимия. 2006. 42, № 1 32.МБ.57
 Электрохимия. 2006. 42, № 1 32.МБ.58
 Электрохимия. 2006. 42, № 1 32.МБ.59

Список сокращений

ААС – атомно-адсорбционная спектроскопия	ПС – полистирол
АД – адсорбция	ПТ – потенциал
АРУ – ароматические углеводороды	ПТФЭ – политетрафторэтилен
БПК – биологическое потребление кислорода	ПУ – полиуретан
ВА – вольтамперометрия	ПФ – подвижная фаза
ВЧ – высокая частота	ПФО – полифениленоксид
ГГ – градуировочный график	ПЭ – полиэтилен
ГК – гексан	ПЭГ – полиэтиленгликоль
ГХ – газовая хроматография	ПЭО – полиэтиленоксид
ДДС – додецилсульфат	ПЭТФ – полиэтилентерефталат
ДИП – детектор с ионизацией в пламени	ПЭФ – полиэфиры
ДМФА – диметилформамид	ПЭФС – полиэфиры сложные
ДНК – дезоксирибонуклеиновая кислота	РЗЭ – редкоземельный элемент
ДС – десорбция	РК – реактор
ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия	РНК – рибонуклеиновая кислота
ДТА – дифференциальный термический анализ	РСТА – рентгеноструктурный анализ
ЖК – жидкий кристалл	РФЛА – рентгеновский флуоресцентный анализ
ЖХ – жидкостная хроматография	РЭС – рентгеновская электронная спектроскопия
ИК – инфракрасный	СВ – сточные воды
ИКС – инфракрасная спектроскопия	СГ – силикагель
ИО – ионный обмен	СК – синтетический каучук
ИОХ – ионообменная хроматография	СП – степень полимеризации
ИСЭ – ионоселективный электрод	СПЛ – сополимер
ИХ – ионная хроматография	СТ – сталь
ККМ – критическая концентрация мицеллообразования	СФМ – спектрофотометрия
КЛ – колонка	СЭ – селективный электрод
КМЦ – карбоксиметилцеллюлоза	СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
КТ – катализатор	ТБФ – трибутилфосфат
ЛМ – люминесценция	ТГА – термогравиметрический анализ
ЛОС – летучее органическое соединение	ТГФ – тетрагидрофуран
МБ – мембрана	ТСХ – тонкослойная хроматография
МДФ – мелко-дисперсные фракции	ТТ – титрование
МКП – молярный коэффициент погашения	ТЭ – топливный элемент
ММ – молекулярная масса	ТЭС – теплоэлектростанция
ММА – метилметакрилат	УВ – углеводород
МНК – метод наименьших квадратов	УЗ – ультразвук
МС – масс-спектрометрия	УФ – ультрафиолетовый
МСВИ – масс-спектрометрия вторичных ионов	ФЛ – флуоресценция
НПАВ – неионогенное поверхностно-активное вещество	ФЭС – фотоэлектронная спектроскопия
НФ – неподвижная фаза	ХГ – хроматография
НЧ – низкая частота	ХМС – хроматомасс-спектрометрия
ОП – оптическая плотность	ХПК – химическое потребление кислорода
ПА – полиамиды	Ц – целлюлоза
ПАВ – поверхностно-активное вещество	ЦВА – циклическая вольтамперометрия
ПАК – полиакриловая кислота	ЦТ – цеолит
ПАН – полиакрилонитрил	Э – электрод
ПВ – поверхность	Vz – бензоил
ПВДФ – поливинилиденфторид	Et – этил
ПВС – поливиниловый спирт	
ПВХ – поливинилхлорид	
ПДК – предельно допустимая концентрация	
ПДМС – полидиметилсилоксан	
ПИ – полиимиды	
ПИА – проточно-инжекционный анализ	
ПК – покрытие	
ПЛ – пленка	
ПММА – полиметилметакрилат	
ПП – полипропилен	
ПР – проводимость	
ПРО – предел обнаружения	

Volume 284, Issues 1-2, Pages 1-432 (1 November 2006)

Rapid communication

The effect of ethanol on the permeability of block copolymer vesicle membranes

Pages 1-4

Alina Bauer, Carsten Kopschütz, Michael Stolzenburg, Stephan Förster and Christian Mayer

Production of high-purity oxygen by perovskite hollow fiber membranes swept with steam

Pages 5-8

Haihui Wang, Peter Kölsch, Thomas Schiestel, Cristina Tablet, Steffen Werth and Jürgen Caro

Preparation of polysulfone-Fe₃O₄ composite ultrafiltration membrane and its behavior in magnetic field

Pages 9-16

P. Jian, H. Yahui, W. Yang and L. Linlin

Review article

Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment

Pages 17-53

Pierre Le-Clech, Vicki Chen and Tony A.G. Fane

Original research papers

Factors affecting the membrane performance in submerged membrane bioreactors

Pages 54-66

J. Zhang, H.C. Chua, J. Zhou and A.G. Fane

Properties of CMV cation exchange membranes in sulfuric acid media

Pages 67-78

Le Xuan Tuan, M. Verbanck, C. Buess-Herman and H.D. Hurwitz

Carbon membranes from cellulose: Synthesis, performance and regeneration

Pages 79-86

Jon Arvid Lie and May-Britt Hägg

Relationship between sludge characteristics and membrane flux determination in submerged membrane bioreactors

Pages 87-94

Zhiwei Wang, Zhichao Wu, Guoping Yu, Jiangfeng Liu and Zhen Zhou

Theoretical estimation of shell-side mass transfer coefficient in randomly packed hollow fiber modules with polydisperse hollow fiber outer radii

Pages 95-101

Weiping Ding, Dayong Gao, Zhen Wang and Liqun He

Numerical study on permeate flux enhancement by spacers in a crossflow reverse osmosis channel

Pages 102-109

Shengwei Ma and Lianfa Song

Ultra thin Pd membrane on α -Al₂O₃ hollow fiber by electroless plating: High permeance and selectivity

Pages 110-119

G.B. Sun, K. Hidajat and S. Kawi

Preparation and characterization of high ionic conducting alkaline non-woven membranes by sulfonation

Pages 120-127

G.M. Wu, S.J. Lin and C.C. Yang

ZrO₂ and TiO₂ membranes for nanofiltration and pervaporation: Part 1. Preparation and characterization of a corrosion-resistant ZrO₂ nanofiltration membrane with a MWCO < 300

Pages 128-136

Tim Van Gestel, Henk Kruidhof, Dave H.A. Blank and Henny J.M. Bouwmeester

Zirconium oxide hybrid membranes for direct methanol fuel cells—Evaluation of transport properties

Pages 137-144

V.S. Silva, B. Ruffmann, H. Silva, V.B. Silva, A. Mendes, L.M. Madeira and S. Nunes

Recovery of toluene from high temperature boiling absorbents by pervaporation

Pages 145-154

F. Heymes, P. Manno Demoustier, F. Charbit, J.L. Fanlo and P. Moulin

Proton conducting membrane using multi-layer acid–base complex formation on porous PE film

Pages 155-160

M.S. Cho, H.D. Son, J.D. Nam, S.J. Suh and Y. Lee

A model for evaporative casting of polymeric membranes incorporating convection due to density changes

Pages 161-172

Hanyong Lee, Siladitya Ray Chaudhuri, William B. Krantz and Sun-Tak Hwang

Study of the relationship between transport properties and free volume based in polyamide blends

Pages 173-179

A. Garcia, M. Iriarte, C. Uriarte and A. Etxeberria

Probing the change of enzymatic activity of horseradish peroxidase induced by membrane permeation using tryptophan fluorescence

Pages 180-192

Carla A.M. Portugal, J.C. Lima and João G. Crespo

Self-diffusion coefficients of water in Nafion-117 membrane with multivalent counterions

Pages 193-197

G. Suresh, A.K. Pandey and A. Goswami

Potentialities of confocal fluorescence for investigating protein adsorption on mica and in ultrafiltration membranes

Pages 198-204

Sébastien Balme, Jean-Marc Janot, Philippe Déjardin, Elena N. Vasina and Patrick Seta

Pervaporation characteristics of aqueous–organic solutions with microporous SiO₂–ZrO₂ membranes: Experimental study on separation mechanism

Pages 205-213

Jianhua Yang, Tomohisa Yoshioka, Toshinori Tsuru and Masashi Asaeda

Environmental life cycle assessment of the microfiltration process

Pages 214-226

N. Tangsubkul, K. Parameshwaran, S. Lundie, A.G. Fane and T.D. Waite

Cake layer formation in anaerobic submerged membrane bioreactors (AnSMBR) for wastewater treatment

Pages 227-236

D. Jeison and J.B. van Lier

Influence of concentrative and dilutive internal concentration polarization on flux behavior in forward osmosis

Pages 237-247

Jeffrey R. McCutcheon and Menachem Elimelech

Variation and prediction of membrane fouling index under various feed water characteristics

Pages 248-254

Chanhyuk Park, Hana Kim, Seungkwan Hong and Suing-II Choi

Ionic transport across bipolar membrane and adjacent Nernst layers

Pages 255-266

V.I. Kovalchuk, E.K. Zholkovskij, E.V. Aksenenko, F. Gonzalez-Caballero and S.S. Dukhin

Evaluation of transition metals transport properties through a cation-exchange membrane by chronopotentiometry

Pages 267-275

Luciano Marder, Emma M. Ortega Navarro, Valentin Pérez-Herranz, Andréa M. Bernardes and Jane Zoppas Ferreira

Pervaporation and related properties of time-dependent growth layers of zeolite NaA on structured ceramic supports

Pages 276-290

Jaco Zah, Henning M. Krieg and Jaco C. Breytenbach

A study of selected herbicides retention by nanofiltration membranes—The role of organic fouling

Pages 291-300

K.V. Plakas, A.J. Karabelas, T. Wintgens and T. Melin

Effects of preparation conditions on the microstructure of porous microcapsule membranes with straight open pores

Pages 301-312

Guang-Jin Wang, Liang-Yin Chu, Ming-Yu Zhou and Wen-Mei Chen

Adsorptive removal of copper ions with highly porous chitosan/cellulose acetate blend hollow fiber membranes

Pages 313-322

Chunxiu Liu and Renbi Bai

Regeneration of hydrochloric acid and sodium hydroxide from purified sodium chloride by membrane electrolysis using a hydrogen diffusion anode-membrane assembly

Pages 323-330

F. Faverjon, G. Durand and M. Rakib

Chitosan-based electrolyte composite membranes: II. Mechanical properties and ionic conductivity

Pages 331-338

Ying Wan, Katherine A.M. Creber, Brant Peppley and V. Tam Bui

Air sparging in capillary nanofiltration

Pages 339-351

J.Q.J.C. Verberk and J.C. van Dijk

Steady-state modeling of bio-fouling potentials with respect to the biological kinetics in the submerged membrane bioreactor (SMBR)

Pages 352-360

Namjung Jang, Xianghao Ren, Jaeweon Cho and In S. Kim

Crossflow membrane filtration of interacting nanoparticle suspensions

Pages 361-372

Suhan Kim, Mark Marion, Byeong-Heon Jeong and Eric M.V. Hoek

Production of multiple emulsions for drug delivery systems by repeated SPG membrane homogenization: Influence of mean pore size, interfacial tension and continuous phase viscosity

Pages 373-383

Goran T. Vladislavljević, Masataka Shimizu and Tadao Nakashima

Modeling the separation performance of nanofiltration membranes for the mixed salts solution with Mg²⁺ and Ca²⁺

Pages 384-392

Da-Xin Wang, Ling Wu, Zhuo-Dan Liao, Xiao-Lin Wang, Yasuhiro Tomi, Masaaki Ando and Takuji Shintani

Long-term tests of Pd–Ag thin wall permeator tube

Pages 393-397

S. Tosti, A. Basile, L. Bettinali, F. Borgognoni, F. Chiaravalloti and F. Gallucci

Study of new organophosphorus derivatives carriers on the selective recovery of M (II) and M (III) metals, using supported liquid membrane extraction

Pages 398-405

Nasr-Eddine Belkhouche, Mohamed Amine Didi, Roberto Romero, Jan Åke Jönsson and Didier Villemin

Fabrication and characterization of multi-walled carbon nanotubes/polymer blend membranes

Pages 406-415

Jae-Hyun Choi, Jonggeon Jegal and Woo-Nyon Kim

The application of constant temperature anemometry to membrane processes

Pages 416-423

P. Le-Clech, Z. Cao, P.Y. Wan, D.E. Wiley and A.G. Fane

Microstructure transformation of Pd membrane deposited on a porous Inconel substrate in hydrogen permeation at elevated temperature

Pages 424-430

Zhongliang Shi, Shanqiang Wu and Jerzy A. Szpunar

Erratum

Erratum to “Hollow fibers as structured packing for olefin/paraffin separations” [J. Membr. Sci. 279 (2006) 61–69]

Page 431

Dali Yang, Robert S. Barbero, David J. Devlin, E.L. Cussler, Craig W. Colling and Martin E. Carrera

Volume 285, Issues 1-2, Pages 1-444 (15 November 2006)

Rapid communication

Direct synthesis of a titania membrane on a centrifugally casted tubular ceramic support

Pages 1-3

V.A. Patterson, H.M. Krieg, R.J. Kriek and H. Bisset

Review articles

A framework for better understanding membrane distillation separation process

Pages 4-29

M.S. El-Bourawi, Z. Ding, R. Ma and M. Khayet

Composition and operation of hydrogen-selective amorphous alloy membranes

Pages 30-55

M.D. Dolan, N.C. Dave, A.Y. Ilyushechkin, L.D. Morpeth and K.G. McLennan

Original research papers

Barrier membranes made with lithographically printed flakes

Pages 56-67

Quan Liu and E.L. Cussler

Study on the volume and solute flows through double-membranous polymeric dressing with silver ions

Pages 68-74

Andrzej Ślęzak, Sławomir Grzegorzczyn, Izabella H. Ślęzak and Arkadiusz Bryll

Fundamental studies on the performance of a hydrophobic solvent stable membrane in non-aqueous solutions

Pages 75-80

K. Ebert, J. Koll, M.F.J. Dijkstra and M. Eggers

Antifouling nanofiltration membranes for membrane bioreactors from self-assembling graft copolymers

Pages 81-89

Ayse Asatekin, Adrienne Menniti, Seoktae Kang, Menachem Elimelech, Eberhard Morgenroth and Anne M. Mayes

Dynamic optimization of a dead-end filtration trajectory: Blocking filtration laws

Pages 90-95

Bastiaan Blankert, Ben H.L. Betlem and Brian Roffel

Enhancement of concentration polarization due to gel accumulated at membrane surface

Pages 96-101

Sergey P. Agashichev

Nanocomposite silver polymer electrolytes as facilitated olefin transport membranes

Pages 102-107

Sang Wook Kang, Jong Hak Kim, Kookheon Char, Jongok Won and Yong Soo Kang

Separation of organic mixtures by pervaporation using crosslinked and filled rubber membranes

Pages 108-119

S. Ray and S.K. Ray

Novel modeling of electrical potential oscillation across a water/octanol/water liquid membrane

Pages 120-125

Takehito Ogawa, Hiroshi Shimazaki, Satoka Aoyagi and Kiyotaka Sakai

Protein adsorption properties on a microfiltration membrane: A comparison between static and dynamic adsorption methods

Pages 126-136

Kazuho Nakamura and Kanji Matsumoto

In situ water permeation measurement using an external 3He^{2+} ion beam

Pages 137-143

A.S. Clough, S.A. Collins, F.E. Gauntlett, M.R. Hodgson, C. Jeynes, M.S. Rihawy, A.M. Todd and R.L. Thompson

Selection and crosslinking modification of membrane material for FCC gasoline desulfurization

Pages 144-151

Ligang Lin, Ying Kong, Gang Wang, Huimin Qu, Jinrong Yang and Deqing Shi

Immunolocalization of β -glucosidase immobilized within polysulphone capillary membrane and evaluation of its activity in situ

Pages 152-158

S. Mazzuca, L. Giorno, A. Spadafora, R. Mazzei and E. Drioli

A new insight into membrane fouling mechanism during membrane filtration of bulking and normal sludge suspension

Pages 159-165

Fangang Meng, Fenglin Yang, Jingni Xiao, Hanmin Zhang and Zheng Gong

Gas permeation properties of poly(lactic acid) revisited

Pages 166-172

Lihong Bao, John R. Dorgan, Dan Knauss, Sukendu Hait, Nelson S. Oliveira and Isabel M. Maruccho

Preparation of cordierite-based porous ceramic micro-filtration membranes using waste fly ash as the main raw materials

Pages 173-181

Yingchao Dong, Xingqin Liu, Qianli Ma and Guangyao Meng

Sodium montmorillonite clay loaded novel mixed matrix membranes of poly(vinyl alcohol) for pervaporation dehydration of aqueous mixtures of isopropanol and 1,4-dioxane

Pages 182-195

Susheelkumar G. Adoor, Malladi Sairam, Lata S. Manjeshwar, K.V.S.N. Raju and Tejraj M. Aminabhavi

Enhancing the hydrophilicity of polypropylene microporous membranes by the grafting of 2-hydroxyethyl methacrylate via a synergistic effect of photoinitiators

Pages 196-205

Meng-Xin Hu, Qian Yang and Zhi-Kang Xu

Phosphonated and sulfonated polyphenylsulfone membranes for fuel cell application

Pages 206-213

Ethel Parcerro, Rafael Herrera and Suzana P. Nunes

In situ quantification of the concentration polarization layer in a hyperfiltration system

Pages 214-224

Gregory Chmiel and Steven J. Fritz

Deposition of extracellular polymeric substances (EPS) and microtopographical changes on membrane surfaces during intermittent filtration conditions

Pages 225-231

Berrin Tansel, John Sager, Jay Garland, Shaohua Xu, Lanfang Levine and Patricia Bisbee

Match of thermal performances between the membrane and the support for supported dense mixed-conducting membranes

Pages 232-238

Xianfeng Chang, Chun Zhang, Wanqin Jin and Nanping Xu

Influence of the hydroquinone with different pendant groups on physical and electrochemical behaviors of directly polymerized sulfonated poly(ether ether sulfone) copolymers for proton exchange membranes

Pages 239-248

Zhe Wang, Hongzhe Ni, Chengji Zhao, Xianfeng Li, Gang Zhang, Ke Shao and Hui Na

Pervaporative recovery of N-methyl-2-pyrrolidone from dilute aqueous solution by using polyurethaneurea membranes

Pages 249-257

Ujjal K. Ghosh, Narayan C. Pradhan and Basudam Adhikari

Preparation of silicalite-1 membranes on stainless steel supports by a two-stage varying-temperature in situ synthesis

Pages 258-264

Chunlong Kong, Jinming Lu, Jianhua Yang and Jinqu Wang

The effect of water vapor on the performance of commercial polyphenylene oxide and Cardo-type polyimide hollow fiber membranes in CO₂/CH₄ separation applications

Pages 265-271

M. Pourafshari Chenar, M. Soltanieh, T. Matsuura, A. Tabe-Mohammadi and K.C. Khulbe

Effect of membrane structure on mass-transfer in the membrane gas-liquid contacting process using microporous PVDF hollow fibers

Pages 272-281

Supakorn Atchariyawut, Chunsheng Feng, Rong Wang, Ratana Jiratananon and D.T. Liang

Preferential permeability of methanol into water using polysilicone and poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) membranes

Pages 282-289

Anna Bofinger and Javit A. Drake

Poly(vinylidene fluoride)/polyethersulfone blend membranes: Effects of solvent sort, polyethersulfone and polyvinylpyrrolidone concentration on their properties and morphology

Pages 290-298

Lishun Wu, Junfen Sun and Qingrui Wang

Improved antifouling property of zwitterionic ultrafiltration membrane composed of acrylonitrile and sulfobetaine copolymer

Pages 299-305

Qiang Sun, Yanlei Su, Xiaole Ma, Yanqiang Wang and Zhongyi Jiang

Properties of PEMs based on cross-linked sulfonated poly(ether ether ketone)

Pages 306-316

Serguei D. Mikhailenko, Gilles P. Robertson, Michael D. Guiver and Serge Kaliaguine

Quaternized poly(phthalazinon ether sulfone ketone) membrane for anion exchange membrane fuel cells

Pages 317-322

Jun Fang and Pei Kang Shen

Vibrating polymeric microsieves: Antifouling strategies for microfiltration

Pages 323-333

Miriam Gironis i Noguй, Imam J. Akbarsyah, Lydia A.M. Bolhuis-Versteeg, Rob G.H. Lammertink and Matthias Wessling

Effects of membrane pore geometry on fouling behavior during yeast cell microfiltration

Pages 334-342

Martin Chandler and Andrew Zydney

Equilibrium and kinetic characteristics of five single gases in a methyltriethoxysilane-templating silica/ α -alumina composite membrane

Pages 343-352

Jong-Ho Moon, Youn-Sang Bae, Sang-Hoon Hyun and Chang-Ha Lee

Rotating reverse osmosis and spiral wound reverse osmosis filtration: A comparison

Pages 353-361

Tapan N. Shah, Yeomin Yoon, Cynthia L. Pederson and Richard M. Lueptow

Theoretical calculation on the membrane potential of charged porous membranes in 1-1, 1-2, 2-1 and 2-2 electrolyte solutions

Pages 362-375

Wei-Juan Shang, Xiao-Lin Wang and Yang-Xin Yu

Modeling of concentration polarization layer evolution and breakthrough concentrations in dead-end hyperfiltration

Pages 376-384

Peter G. Oduor, F.X. Casey and A. Podoll

Synthesis of composite Pd-porous stainless steel (PSS) membranes with a Pd/Ag intermetallic diffusion barrier

Pages 385-394

M. Engin Ayturk, Ivan P. Mardilovich, Erik E. Engwall and Yi Hua Ma

Poly(urethane methacrylate-co-glycidyl methacrylate)-supported-polypropylene biphasic membrane for lipase immobilization

Pages 395-403

N.S. Pujari, B.K. Vaidya, S. Bagalkote, S. Ponrathnam and Sanjay Nene

Synthesis and properties of sulfonated poly(ether ether ketone) containing tert-butyl groups as proton exchange membrane materials

Pages 404-411

Shuangling Zhong, Chenguang Liu, Zhiyu Dou, Xianfeng Li, Chengji Zhao, Tiezhu Fu and Hui Na

Synthesis and characterization of poly(diphenylacetylenes) containing both hydroxy and halogen/alkyl groups as gas separation membranes

Pages 412-419

Yanming Hu, Toshikazu Sakaguchi, Masashi Shiotsuki, Fumio Sanda and Toshio Masuda

Preparation of novel composite membranes for the pervaporation separation of water-acetic acid mixtures

Pages 420-431

Srikant S. Kulkarni, Subhashchandra M. Tambe, Arjumand A. Kittur and Mahadevappa Y. Kariduranavar

Effect of crosslinked chain length in sulfonated polyimide membranes on water sorption, proton conduction, and methanol permeation properties

Pages 432-443

Ho Bum Park, Chang Hyun Lee, Joon Yong Sohn, Young Moo Lee, Benny D. Freeman and Hyoung Jun Kim



ВИНИТИ РАН

ВСЕРОССИЙСКИЙ ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ И ТЕХНИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ

продолжает подписку на
Информационно-аналитический журнал
“Мембраны”

В информационно-аналитическом журнале «Мембраны» представлены оригинальные статьи, рефераты публикаций ведущих российских и зарубежных периодических изданий, патентные документы, аннотации на книги по основным направлениям современного состояния и развития мембранных технологий.

Журнал «Мембраны» выпускается в полиграфической и электронной формах с программным сопровождением. Объем ~ 19 усл. печ. л. Периодичность – 4 номера в год.

Стоимость подписки на 2007 г. в печатной или электронной (CD) форме	
Организации РАН и государственные ВУЗы России	Другие организации России и стран СНГ
700 руб.	1400 руб.

Подписка на 1999-2006 годы: 700 руб. за год

Телефон для справок (495) 152-54-92, 155-42-42

FAX: (495) 943-00-60

E-mail: market@viniti.ru

Пожалуйста, заполните отрезную карточку и вышлите вместе с копией документа об оплате (платежное поручение с отметкой банка) или квитанцию о переводе по адресу: Россия, 125190, Москва, ул. Усиевича, 20, ВИНИТИ, Отдел маркетинга, к. 1232. В платежном документе необходимо указать: «За химическую методическую литературу».

Наши реквизиты: ИНН 7712037317 ООО «НТИ-КОМПАКТ»
р/с 40702810900000013305 в АКБ «РОСБАНК» г. МОСКВА
тел.(095)152-64-41
контокор. счет № 30101810000000000256
БИК 044525256 КПП 774301001

Прошу оформить подписку на Информационно-аналитический журнал
«Мембраны»

Ф.И.О. _____
(полностью)

Организация _____

Должность _____

Адрес _____

(страна, индекс, населенный пункт)

Телефон () _____ Факс () _____ 1999-2006 год _____ номера

Форма: • печатная

• электронная под Windows

Доставка:

• пересылка по почте

• самовывоз из ВИНИТИ

Содержание

С.А. Соловьев, А.М. Поляков

Перспективы применения процессов мембранного газоразделения для подготовки и переработки природного и попутного газов (часть 2) 3

Д.М. Амирханов, О.К. Алексеева, А.А. Котенко, Е.В. Кручинина, Ю.П. Кузнецов, М.М. Челяк

Анализ современного состояния процессов получения композитных углеродных газоселективных мембран, формируемых в условиях контролируемой карбонизации полимеров 19

Е.С. Яворская

Современные направления в мембранной нанофильтрации биофармпрепаратов.

Часть 1. Пути обеспечения биологической безопасности 40

Н.П. Березина, А.А.-Р. Кубайси, И.С. Стенина, Р.В. Смолка, С.В. Тимофеев

Протон-электронная проводимость и структура композитных мембран МФ-4СК, модифицированных полианилином или платиной 48

В.В. Коновалова, А.А. Побегай, М.Т. Брык, А.Ф. Бурбан

Исследование антимикробных свойств мембран, модифицированных хитозаном 56

Мембранные беседы – 2006 62

Некролог памяти С.И. Семеновой 64

Реферативный раздел

Обзоры и общие вопросы 66

Статьи 66

Указатели

Предметный указатель 87

Авторский указатель 96

Указатель источников 98

Список сокращений 100

Journal of Membrane Science, 2006, VV. 284-285 101

Информация о журнале «Мембраны» 107

Contents

S.A. Solov'ev, A.M. Polyakov

Prospects of membrane gas separation processes' application in natural and associated gases' treatment (Part 2) 3

D.M. Amirkhanov, O.K. Alekseeva, A.A. Kotenko, E.V. Kruchinina, Yu.P. Kuznetsov, M.M. Chelyak

Review on current production of carbon composite gas selective membranes using controllable polymers carbonization 19

E.S. Yavorskaya

Modern directions of membrane nanofiltration of bio-medical products.

Part 1. Ways to biological safety.....40

N.P. Berezina, A.A.-R. Kubaisy, I.A. Stenina, R.V. Smolka, S.V. Timofeev

Proton-electron conductivity and structure of composite membranes MF-4SC
modified by polyaniline or Platinum.....48

V.V. Konovalova, A.A. Pobegaj, M.T. Bryk, A.F. Burban

Study of antimicrobial properties of chitosane modifying membranes.....56

Membrane Talks – 2006.....62

In Memory of S.I. Semyonova.....64

References

Reviews & Generals66

Articles66

Indexes

Subject Index87

Author Index96

Bibliographical Index98

Abbreviations100

Journal of Membrane Science, 2006, VV. 284-285101

«Membranes» Journal – Information107

Подписано в печать 30.11.2006г.

Формат 60x84 1/8

Тираж 220 экз.

13,75 печ. л.

Заказ №

14 уч.-изд.л.

Печать офсетная

Отпечатано в типографии ФГУП ВТИ

Правила и рекомендации для авторов по оформлению материалов для публикации в журнале «Критические технологии. Мембраны»

1. Форма представления

1.1. Статья

Статья должна включать название, список авторов, место выполнения работы, резюме (реферат), ключевые слова по предметной области (с пометкой "к" - верхний уровень, "н" - нижний уровень), развернутое содержание (оглавление), тексты разделов, список использованной литературы.

1.2. Краткое сообщение

Краткое сообщение должно включать название, список авторов, место выполнения работы, резюме (реферат), ключевые слова по предметной области (с пометкой "к" - верхний уровень, "н" - нижний уровень), текст сообщения, список использованной литературы (по необходимости).

1.3. **Название публикации, резюме (реферат) и ключевые слова** должны быть представлены на **русском и английском языках**.

2. Оформление материалов

2.1. Текст

Текст набирается в редакторе MS Word с использованием в качестве основного шрифта "Times New Roman" размер 12, с одинарным интервалом, абзацный отступ 0,5 см, формат листа А4, поля стандартные. При необходимости допускается использование других стандартных шрифтов и вставка специальных символов. Форматирование текста осуществлять только программными средствами Word, предусмотренными для этих целей. Запрещается использовать для форматирования пробелы, перевод строки (Enter), ручную расстановку переносов, табуляцию и т.п.

2.2. Таблицы

Таблицы формируются средствами Word. При этом запрещается склеивание двух различных таблиц и перенос таблицы на другой лист без шапки.

2.3. Рисунки

Графики представляются на бумажном носителе и в электронном виде в формате WMF (все шрифты в кривых). При этом желательно представлять таблицы исходных данных для построения графиков.

Полутоновые рисунки (фотографии) представляются на бумажном носителе и в электронном виде в форматах BMP, GIF, JPG, PCX, TIF с разрешением не меньше 300 dpi.

Каждый рисунок желательно представлять в виде отдельного файла с указанием в тексте статьи места для его вставки.

Подписи к рисункам должны содержать подробное описание рисунка. При этом желательно ограничить использование текста на рисунке, оставив на нем только обозначения, а текст с объяснениями и комментариями перенести в подрисуночную подпись. Не рекомендуется оформлять схемы, таблицы и другой насыщенный текст материал в виде рисунка. При отсутствии возможности исключить использование текста на рисунке рекомендуется продублировать его в виде примечания к подрисуночной подписи.

Подписи к рисункам оформляются как дополнение к статье.

2.4. Список использованной литературы

Библиографические описания цитируемых источников должны быть оформлены в соответствии с ГОСТ 7.1-84 или CAS.

2.5. Все материалы представляются на бумажном носителе и в электронном виде (две копии на разных дисках).

3. Дополнительные рекомендации по оформлению материалов

Математические формулы и выражения желательно набирать символами, а использовать программу Microsoft Equation нужно только в тех случаях, когда этого нельзя избежать (отсутствие подходящего символа). Следует учитывать, что формулы должны укладываться в ширину журнальной колонки ~8 см, иначе возникают дополнительные проблемы при верстке статьи.

Верхние и нижние индексы в химических, математических и других формулах и выражениях желательно создавать с помощью опций "Верхний индекс", "Нижний индекс" команды "Формат"→"Шрифт", а не заданием параметра "Смещение" (вверх или вниз) на вкладке "Интервал" окна "Шрифт".

Желательно использовать кавычки одного образца (").

В числах требуется использовать десятичную запятую (не точку).

Рисунки должны быть четкими и не очень мелкими, надписи и обозначения на них должны быть такого размера, чтобы быть разборчивыми и читаемыми даже при возможном уменьшении рисунка при верстке до ширины журнальной колонки ~8 см. Обозначения в подрисуночных подписях должны строго соответствовать обозначениям на рисунках.