**Модификация неорганических мембран нанокристаллитами пироуглерода**

А. П. Солдатов, О. П. Паренаго

В настоящее время мембранное разделение жидких и газообразных смесей достаточно широко используется в различных отраслях промышленности. Наряду с очевидными достоинствами этого метода разделения: удовлетворительной селективностью, технологичностью, ему присущи и определенные недостатки, к основным из которых следует отнести достаточно быстрое снижение производительности, вплоть до полной потери проницаемости вследствие образования отложений на стенках транспортных пор мембран. Эти отложения приводят к формированию прочных адсорбционных слоев, удаление которых является весьма трудоемкой процедурой.

Скорость формирования пристеночных отложений и их устойчивость зависят от характера взаимодействия молекул транспортируемой смеси с поверхностью поры. Поэтому существенный интерес представляют две взаимосвязанные задачи: количественная оценка данных взаимодействий и поиск возможных путей минимизации процесса образования адсорбционных слоев на поверхности пор, в частности, путем модификации их пористой структуры пироуглеродом [1].

**Методика получения и исследования модифицированных мембран**

В работе использовали композиционные мембраны «TRUMEM» (ТЮ2 на пористой стали), характеристика которых приведена в [2]. Нанесение пироуглерода проводили путем пиролиза метана при 800 °С, причем условия экспериментов были подобраны так, что диффузия метана в порах протекала в кнудсеновском режиме. Это обеспечивало осаждение пироуглерода на поверхности пор. Для предотвращения нежелательной термической деформации металлокерамических мембран использовали методику, описанную в [1].

Исследование пористой структуры мембран проводили методом динамической десорбционной поромет-рии (ДДП) [3—5], который позволяет получать распределение пор по радиусам г (РПР), используя кривые равновесной сушки мембран, предварительно пропитанных адсорбатом (гептан, бензол, спирты и т.д.).

Для изучения транспортных характеристик мембран были определены значения коэффициента гидродинамической проницаемости (ГДП), которые получали на фильтрационной установке по схеме «deadend» [6], используя декан и этиловый спирт в качестве модельных флюидов. Подробно методики нанесения пироуглерода и исследования пористой структуры и транспортных свойств мембран приведены в [2].

Исследование нанокристаллитов пироуглерода методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводили на спектрометре PHI 5500 ESCA фирмы Perkin Elmer с использованием MgKa излучения (h = 1253,6 эВ) мощностью 300 Вт, 14 кВ. Давление остаточных газов в измерительной камере составляло 8—9 • 10~10 торр. Спектры высокого разрешения (ВР) снимали при энергии пропускания анализатора 11,75 эВ и плотности сбора данных 0,1 эВ/шаг; их обработку проводили аппроксимацией нелинейным методом наименьших квадратов, с использованием функции Гаусса—Лоренца. Коррекцию эффектов зарядки проводили калибровкой шкалы энергий связи относительно углерода Cls — 285,0 эВ [7].

Электроповерхностные свойства мембран исследовали методом потенциала течения с использованием хлор-серебряных (Ag-AgCl) электродов [8]. В работе снимали зависимость между разностью потенциала А.Е и давления А.Р на мембране при пропускании через нее 0,01 М раствора КС1. Потенциал течения (А.Е/А.Р) использовали для определения ^-потенциала по уравнению Смолуховского, затем по уравнению Гун рассчитывали плотность заряда на поверхности пор. По тангенсу угла наклона А.Е/А.Р определяли знак заряда поверхности.

**Обсуждение результатов**

Образование пироуглеродных нанокристаллитов малых размеров фиксировали с помощью РФЭС. Для этого мембрану обрабатывали дозированным количеством метана, степень гетерогенного разложения которого при температуре эксперимента (800 °С) обеспечивала бы образование кристаллитов с Lc до 1,0— 1,2 нм.

Для регистрации кристаллитов на спектрах РФЭС был проведен сравнительный анализ спектров трех мембран: исходной (образец № 0), прогретой в вакууме при температуре нанесения пироуглерода (образец № 2) и обработанной метаном, количество которого соответствовало образованию кристаллитов пироуглерода с Lc -1,0—1,2 нм (образец № 1). Необходимо отметить, что в [2] приведена зависимость, адекватно описывающая изменение Lc в зависимости от массы осажденного пироуглерода, а количество метана, необходимого для нанесения данной массы, определяли по результатам выполненного авторами исследования кинетики гетерогенного разложения метана при 800 "С.

Анализ РФЭС проводили с учетом положительной зарядки поверхности образцов за счет эмиссии электронов. Для этого, при определении энергий связи, спектры смещали на величину U, которую определяли по адсорбированному углероду (АС) на исходной мембране, поскольку состояние углерода на поверхности других образцов неизвестно. В этом образце по сдвигу относительно АС определяли положение максимума пика кислорода, обусловленного атомами кислорода в ТЮ2 (Ols — 529,75 эВ) (рис. 1), и уже это значение использовали в образцах № 2 и 1 для определения U.

Спектры титана совпали во всех образцах (рис. 2), и они соответствуют диоксиду титана. Спектры углерода одинаково расположены только для образцов № 0 и 2 и соответствуют АС, тогда как спектр образца № 1 смещен относительно первых двух в сторону меньших энергий — 284,3 эВ (рис. 3). Это свидетельствует о том, что на поверхности образца № 1 присутствует пленка чистого углерода.

Для исследования транспортных свойств из одного листа были подготовлены два образца мембран (ТЮ2 на пористой стали). Сравнительный образец не подвергали обработке. Другой образец, после прогрева в гелии, что приводит к некоторому увеличению размера пор [2], был модифицирован кристаллитами пироуглерода, с Lc -5—6 нм. В результате модификации размер пор уменьшился до размеров пор в исходном сравнительном образце.

Измерение поверхностной плотности электрического заряда (о) показало, что у исходной мембраны она составляет — 10~3, а у обработанной пироуглеро-дом — 1,9Ф 10~4 Кл/м2, при этом средний радиус пор равен 18 и 20 нм, соответственно. Таким образом, пироуглеродная модификация поверхности неорганической мембраны на основе ТЮ2 приводит к уменьшению ее заряда более, чем в 5 раз при нанесении кристаллитов с Lc -5—6 нм.

На рис. 4 приведены температурные зависимости коэффициентов ГДП для декана и этанола при течении через исходную (а) и модифицированную кристаллитами пироуглерода (б) мембраны. Характер этих кривых зависит от силы и энергии взаимодействия молекул жидкостей со стенкой поры и между собой. Молекулы этанола могут взаимодействовать между собой как за счет сил кулоновского притяжения, так и путем образования водородных связей. Молекулы спирта способны также адсорбироваться на стенках пор за счет водородных связей с находящимися на поверхности кислородными атомами ТЮ2, которыми и обусловлен ее отрицательный заряд.

Будем рассматривать заряды диполей спиртовых молекул как точечные, тогда, в системе СИ, силу их взаимодействия можно рассчитать по формуле (1):



где ql и <72 ~~ заряды диполей, Кл; г — расстояние между зарядами, м; е — диэлектрическая проницаемость этанола; EQ — электрическая постоянная, равная 8,854 • 1(Г12 Кл2/м2Н.

При расчете параметров взаимодействия молекулы этанола с поверхностью поры полагаем, что ось спиртового диполя ориентирована перпендикулярно к этой поверхности. Поскольку ковалентный радиус водорода составляет гк = 0,30 А [9], величина точечного заряда на поверхности поры, с которым взаимодействует диполь, определяется формулой (2):



Ковалентные радиусы кислорода и водорода учитываются и при расчете диполь-дипольных взаимодействий молекул этанола.

Расстояние между молекулой спирта и поверхностью поры, а также между взаимодействующими молекулами этанола принимаем равным 2,74 А, что соответствует средней длине водородной связи О--Н--О для спиртов [9].

Поскольку радиус пор (18 и 20 нм) существенно больше размеров молекул этанола, то при их взаимодействии с поверхностью поры кривизну последней не учитываем. Напряженность электростатического поля вблизи заряженной поверхности поры определяется уравнением [10]:



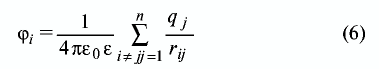
а энергия дипольной молекулы этанола в однородном электрическом поле U выражением:



При расчете энергий ассоциированных за счет кулоновских сил молекул этанола полагаем, что оси диполей располагаются на одной прямой. Рассмотрим дипольные молекулы спирта как систему неподвижных зарядов, тогда энергия этой системы может быть представлена в виде суммы:



в которой:



где ф,- — потенциал в точке расположения заряда qh созданный всеми другими зарядами, мН/Кл; Гу — расстояние между зарядами qt и ^, м.

В таблице приведены результаты расчетов сил и энергий взаимодействия молекул этанола со стенкой поры и между собой. Видно, что, в первом случае,

Таблица

Характеристика электростатического взаимодействия и энергии молекул этанола при течении через исходную и модифицированную пироуглеродом мембраны

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Тип взаимодействия | Исходная мембрана Модифицированная пироуглеродом мембрана | |
| U, н/Кл | -4,48 • 106 | -8,52 -105 |
| -Рпв-дип., Н по (2) | 6,41 • 1(Г16 | 1,22 -Ю-16 |
| ^эт.-эт, Н, ПО (2) | 9,24 • 1(Г12 | 9,24 -Ю-12 |
| -Епв-дип., кДж/моль | 0,015 | 0,0029 |
| -Еэт.-эт.. кДж/моль | 4,16 | 4,16 |
| Е0. .„.0, кДж/моль | 22,3 | 22,3 |

электростатическое взаимодействие является очень слабым, и его не следует учитывать при анализе течения спирта через мембрану с оксидным составом по-ровой поверхности.

Сила электростатического диполь-дипольного взаимодействия молекул этанола между собой на 4 порядка выше, чем со стенкой поры, а их энергия (4,16 кДж/моль) достигает энергии слабых водородных связей. Однако энергия водородной связи молекул спирта с электроотрицательными атомами кислорода составляет 22,3 кДж/моль [9].

Следовательно, в жидкой фазе молекулы этанола находятся в виде ассоциатов, образованных водородными связями. Для того чтобы образовывать устойчивые адсорбционные слои и влиять на коэффициент ГДП, взаимодействие этих молекул со стенкой поры должно иметь близкую энергетику. Поэтому очевидно, что молекулы спирта адсорбируются на стенках пор за счет образования водородных связей О---Н---О, при разрыве которых коэффициент ГДП повышается (рис. 4а). Необходимо отметить, что наблюдаемые изменения коэффициентов ГДП для исходной мембраны являются значимыми величинами [11].

При относительно низких температурах измерения коэффициенты ГДП для неполярных молекул декана (ц = 0) практически одинаковы как для исходной, так и для модифицированной мембран (рис. 4), что вполне закономерно. Однако, ожидаемое при повышении температуры уменьшение коэффициента ГДП, связанное с нарушением параллельной стенкам поры ориентации линейных молекул декана, наблюдается только у исходной мембраны, а у модифицированной ГДП практически не изменяется. Если учесть, как отмечалось ранее, что исходная и модифицированная мембраны имеют аналогичную пористую структуру, то напрашивается вывод, что модификация поверхности поровых каналов нанокристаллитами пироуглерода придает этой поверхности некие специфические свойства, связанные со структурой и строением этих кристаллитов.

Можно предположить, что это связано с влиянием наноразмерности кристаллитов пироуглерода, нанесенных на поверхность поровых каналов. Для использованной в работе мембраны Lc -5—6 нм. Возможно, найденный эффект объясняется характерной для на-номатериалов избыточной свободной энергией, обусловленной обилием поверхностей раздела (межкри-сталлитные границы, тройные стыки и т.п.). Наличие этой энергии может препятствовать нарушению параллельной ориентации линейных молекул декана относительно стенки поры в пристеночном слое.

Известно, что при мембранном разделении смесей главной проблемой процесса является быстрая потеря производительности мембранных модулей, связанная с формированием на стенках пор устойчивых адсорбционных слоев. Одним из эффективных способов решения этой проблемы является модификация поверхности поровых каналов кристаллитами пироуглерода. Можно ожидать, что такая процедура, во-первых, существенно повышает проницаемость мембран при низких температурах эксплуатации, когда устойчивость адсорбционных слоев максимальна. Во-вторых, возможно существенное увеличение срока пробега мембран и мембранных модулей без регенерации, обусловленной потерей производительности. И наконец, условия регенерации модифицированных углеродом мембран должны быть более мягкими, не затрагивающими пористую структуру мембран, как в случае их обработки перегретым водяным паром, отжиге и пр.

**Список литературы**

1. Патент РФ № 2179064, 2002.

2. Солдатов А.П., Родионова И.А., Школьников Е.И. и др. Ж. физ. химии, 2004, т. 78, № 9, с. 1659-1664.

3. Школьников Е.И., Волков В.В. Докл. АН, 2001, т. 378, № 4, с. 507-511.

4. Патент РФ № 2141642, 1999.

5. Школьников Е.И., Родионова И.А., Солдатов А.П. и др. Ж. физ. химии, 2004, т. 78, № 5, с. 943-947.

6. Королев Ю.М. Химия тверд, топлива, 1995, № 5, с. 99— 111.

7. Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. In: Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, Physical electronics, Eden prairie MN. Ed. J. Chastain. 1992, 439 p.

8. Березкин В.В., Волков В.И., Киселева О.А. и др. Коллоид, ж., 2003, т. 65, с. 129-131.

9. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. Киев: Наукова думка, 1974, 991 с.

10. Кузьмичев В.Е. Законы и формулы физики. Киев: Наукова думка, 1989, 862 с.

11. Родионова И.А., Школьников Е.И., Волков В.В. Коллоид, ж., (в печати).