

УДК 544.023.522; 546.98; 677.494.742.3; 66.081.6

*Д.Е. Виткина<sup>1,2</sup>, Е.И. Школьников<sup>2</sup>, И.В. Петрова<sup>3</sup>, В.И. Лебедева<sup>3</sup>,  
В.В. Волков<sup>3</sup>*

<sup>1</sup> Московский физико-технический институт (государственный университет)

<sup>2</sup> Объединённый институт высоких температур РАН

<sup>3</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

## Исследование полуволоконных полипропиленовых Pd-содержащих мембран методом динамической десорбционной порометрии

Удаление растворённого кислорода из воды — одна из важнейших технологических задач при подготовке воды для многих областей промышленности и техники (бойлерные воды, микроэлектроника, пищевая, нефтяная и газовая промышленности). Современным перспективным подходом к очистке воды является каталитический метод восстановления растворённого кислорода водородом на палладиевом катализаторе. В данной работе получены каталитические Pd-содержащие полуволоконные мембраны путём нанесения палладия на внешнюю поверхность волокон. Для изучения нанопористой структуры Pd-содержащих полипропиленовых волокон по ходу их приготовления от исходного состояния использовался метод динамической десорбционной порометрии. Были обнаружены специфические структурные изменения мембран при содержании палладия более 1%. Показана возможность понижения концентрации растворённого в воде кислорода на три порядка за счёт каталитической реакции.

**Ключевые слова:** очистка воды, мембраны, полипропиленовые волокна, нанопористая структура, динамическая десорбционная порометрия.

### I. Введение

Растворенный в воде кислород является одной из нежелательных примесей, которую необходимо снизить на 2–4 порядка для многих промышленных вод, например, в тепловых энергетических установках, пищевой промышленности, нефтяной и газовой промышленности, включая получение сверхчистой воды для микроэлектроники. Так, внутренняя коррозия оборудования и трубопроводов теплоэнергетических установок и систем теплоснабжения обусловлена, прежде всего, присутствием в воде растворённого кислорода, содержание которого должно быть снижено с 8 частей на миллион (8 ppm) до 20 частей на миллиард (20 ppb). Требования по сверхчистой воде для микроэлектроники — менее 1 ppb.

Ранее было показано, что использование палладиевого наноструктурированного катализатора, нанесённого на пористые полипропиленовые полуволоконные мембраны, позволяет осуществлять процесс удаления растворённого кислорода из воды в одну стадию до глубо-

ких степеней очистки в низкотемпературном каталитическом мембранном контакторе/реакторе [1–3]. Нанесение наночастиц катализатора осуществлялось восстановлением солей палладия спиртами [4]. Гидрофобная полуволоконная мембрана с палладием на внешней поверхности играет роль как высокоэффективного контактора газ–жидкость, так и реактора. При этом вода, содержащая растворённый кислород, омывает мембраны с внешней стороны, а водород, используемый в качестве восстановителя, подается внутрь пористых полуволоконных мембран, диффундирует через поры мембраны к её внешней палладированной поверхности, где и протекает реакция восстановления кислорода водородом на палладиевом катализаторе при комнатной температуре.

В настоящей работе проведено исследование нанопористой структуры исходных и каталитических мембран методом динамической десорбционной порометрии (ДДП) [5].

## II. Экспериментальная часть

### II.1. Исходные мембраны

В качестве исходных мембран для нанесения каталитически активных наночастиц палладия использовались промышленные пористые полипропиленовые гидрофобные полуволоконные мембраны двух типов: Assurel Q3/2 производства фирмы Membrana, Германия (паспортные данные: внешний диаметр 1 мм, толщина стенок 0,2 мм, средний диаметр пор 0,265 мкм, пористость 79%) и Celgard X50 (паспортные данные: внешний диаметр 0,3 мм, толщина стенок 0,04 мм, номинальный размер пор прямоугольной формы 0,04 x 0,1 мкм и пористость 40%). Значение эквивалентного радиуса данных пор рассчитаем в приближении цилиндрической формы пор:  $r = 2 \cdot r_{\text{гидр}} = 2 \cdot S/P = 285 \text{ \AA}$ , где  $r_{\text{гидр}}$  — гидравлический радиус,  $S$  — площадь прямоугольника, а  $P$  — его периметр. Мембраны Celgard X50 используются в промышленных мембранных контакторах газ–жидкость (Celgard, США).

### II.2. Получение каталитических мембран

Предварительная обработка поверхности мембран включала травление минеральными кислотами и щелочью. В работе изучались каталитические мембраны, полученные методом восстановления солей палладия алифатическими спиртами (содержание палладия — 0,2–2 масс.%) [4].

### II.3. Исследование каталитических мембран методом ДДП

Принцип ДДП заключается в измерении в квазиравновесных условиях кривой сушки (десорбции) анализируемого образца, то есть зависимости во времени потери массы рабочей жидкости из предварительно насыщенного ею образца. Для этого насыщенный рабочей жидкостью образец помещается на термостатированные аналитические весы в специальной рабочей ячейке небольшого объема, обеспечивающей свободное испарение внутрь ячейки из пористого образца. Испарение паров рабочей жидкости из ячейки производится с ограниченной скоростью, при которой

внутри ячейки сохраняется квазиравновесное состояние между жидкостью в порах образца и её паром над образцом. При проведении процесса десорбции с ограничением скорости отвода паров, последняя являясь скоростью диффузии паров, является функцией перепада парциального давления паров рабочей жидкости внутри и снаружи рабочей ячейки. Давление паров за пределами ячейки с большой точностью поддерживается равным нулю путём обдува крышки ячейки потоком осушающего газа. Для уменьшения воздействия потока газа на весы разработана специальная система сдува паров. В этих условиях скорость сушки пропорциональна давлению паров рабочей жидкости внутри рабочей ячейки над анализируемым образцом.

Определяемыми параметрами являются масса адсорбата и время, из которых получаем значение скорости десорбции и соответственно давления паров адсорбата. Результатом измерения методом ДДП являются изотермы десорбции жидких адсорбатов при атмосферном давлении и температуре немногим выше комнатной. Из них можно рассчитать распределения объёмов пор по их радиусам (РПР) в диапазоне 1–300 нм или в общем случае по потенциалам взаимодействия жидкости с материалом образца. С помощью метода ДДП был исследован широкий круг материалов [6–9]. Показана возможность получения данных, недоступных другими методами.

В качестве адсорбата в работе был использован циклогексан. Измерения проводились при фиксированной температуре 35 °С.

### II.4. Удаление растворённого кислорода из воды

Принцип удаления растворённого кислорода из воды в каталитическом мембранном контакторе/реакторе заключается в восстановлении кислорода водородом в присутствии катализатора-палладия с образованием воды. Вода омывала мембраны с внешней стороны, тогда как водород подавался внутрь полых волокон, диффундировал через поры мембраны к палладированной поверхности, на которой происходила каталитическая реакция восстановления.

Концентрация растворённого кислорода в воде анализировалась при помощи оксиметра Oxi 330i.

**Мембраны Celgard X50.** Изучение процесса удаления растворённого кислорода из воды проводилось на лабораторных мембранных контакторах/реакторах в проточной установке при рециркуляции воды в системе (160 мл). Выход газа из мембранного модуля полностью прекрывался для предотвращения физической сдвиги кислорода водородом. Таким образом, весь подаваемый в модуль водород расходовался на каталитическую реакцию восстановления растворённого кислорода. Для предотвращения барботирования газа в воду или вдавливания воды в поры мембран в системе поддерживались постоянные избыточные давления ( $P_{\text{воды}} = 0,2$  атм,  $P_{\text{газа}} = 0,1$  атм).

**Мембраны Accurel Q3/2.** В случае мембран Accurel Q3/2 изучение процесса удаления растворённого кислорода из воды проводилось в стационарном реакторе с постоянным перемешиванием воды в объёме (70 мл). Скорость потока газа 6 мл/мин. В данной системе удаление растворённого кислорода из воды происходило как за счёт каталитической реакции, так и за счёт физической сдвиги.

### III. Результаты

#### III.1. Исследование мембран

Исходная, травленная и Pd-содержащие мембраны исследованы методом динамической десорбционной порометрии. По результатам эксперимента построены дифференциальные и кумулятивные распределения пор по размерам для исследуемых мембран без учёта толщины адсорбционной плёнки на поверхности пор (рис. 1, 2, 3).

Исходные мембраны имеют белый цвет, после нанесения палладия на внешнюю поверхность волокон мембраны приобретают темно-серый цвет. При этом внутренняя поверхность и срез волокна по всей толщине мембраны сохраняют исходный белый цвет. Таким образом, палладий наносится только на внешнюю поверхность волокна и не проникает внутрь пор.

**Мембраны Celgard X50.** На лабораторных модулях, являющихся прототипом промышленного контактора, было

успешно осуществлено нанесение палладия на внешнюю поверхность полволоконных мембран, внутри неразборных модулей.

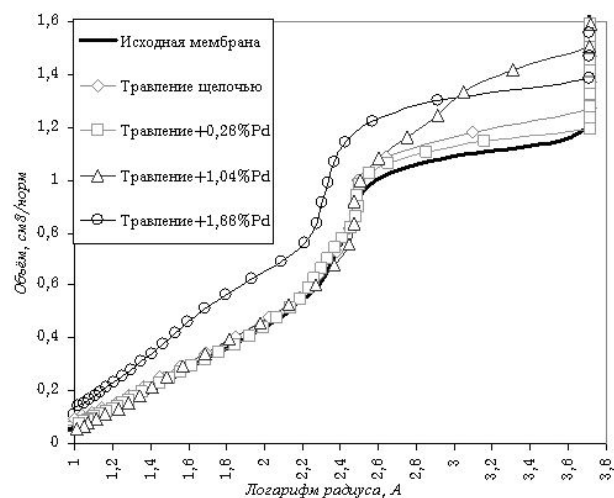


Рис. 1. Кумулятивные кривые распределения объёмов пор по логарифмам радиусов Кельвина

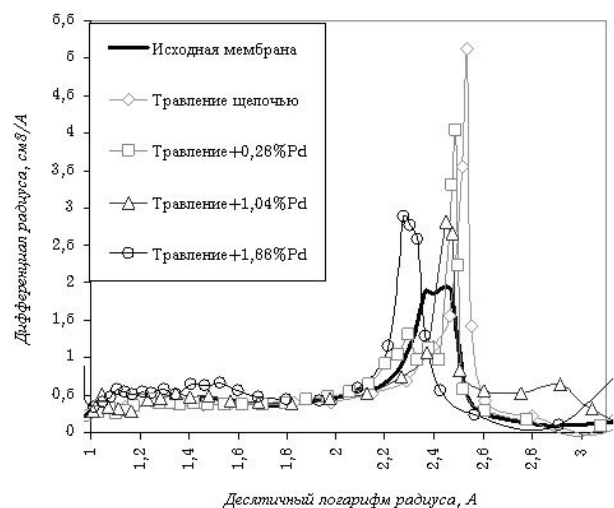


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения объёмов пор по логарифмам радиусов Кельвина

Исходная мембрана: Основной объём пор, определяющий транспортные свойства мембраны, составляет немногим менее  $0,5 \text{ см}^3/\text{г}$  и приходится на диапазон  $160\text{--}350 \text{ \AA}$  ( $\lg r \approx 2,2\text{--}2,55$ ). Радиус пор, соответствующий пику ( $230\text{--}290 \text{ \AA}$ ), хорошо коррелирует с величиной удвоенного гидравлического радиуса, равного  $285 \text{ \AA}$ . Помимо основного диапазона радиусов пор в исходном образце присутствуют также более мелкие поры в широком диапазоне  $\approx 10\text{--}160 \text{ \AA}$  в количестве немногим более  $0,5 \text{ см}^3/\text{г}$ . Таким образом, данному типу мембран присуща очень неоднородная пористая структура нетранспортных пор,

что, однако, не сказывается на качестве данных мембран.

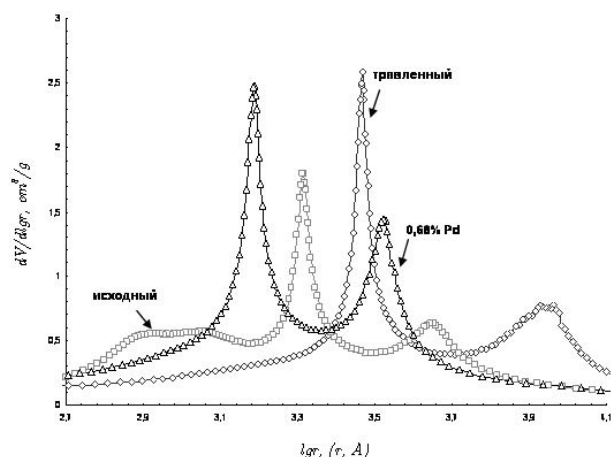


Рис. 3. Дифференциальное распределение объёма пор по размерам: I (□) — M-0, II (◇) — мембрана после травления, III (△) — M-2 (0,68 масс.% Pd)

Оценка пористости мембраны, исходя из полученных данных, составляет 47% (с учётом плотности полипропилена  $0,9 \text{ г/см}^3$ ), что незначительно превышает заявленную производителем. Вероятно, это связано с тем, что при наших оценках мы учитывали полный объём пор, а не только транспортные поры.

Травленная мембрана: диапазон радиусов основных пор ожидаемо увеличился в сторону больших радиусов до значения  $400 \text{ \AA}$  ( $\lg r = 2,6$ ). Таким образом, травление привело к некоторому увеличению радиуса и объёма пор.

Мембраны с осажденным Pd: Для мембран с малым содержанием палладия (0,28% и 1,04%) наблюдается незначительное уменьшение радиусов пор в пике (310 и  $275 \text{ \AA}$  соответственно,  $\lg r = 2,49$  и  $\lg r = 2,44$ ) без заметного уменьшения суммарного объёма пор и объёма пор в основном диапазоне радиусов по сравнению с травленной мембраной. Для мембраны с большим содержанием Pd (1,88%) наблюдается более заметный сдвиг пика ( $190 \text{ \AA}$ ,  $\lg r = 2,28$ ) в область меньших радиусов. Это можно связать с тем, что палладий в этом случае выступает в роли структурообразующего жёсткого элемента. При этом объём пор в основном диапазоне практически не меняется. Последнее заключение является вполне тривиальным, так как объём твёрдой фазы палладия очень мал по сравнению с объёмом твёрдой фазы полимера. Не тривиальным является факт появления новых

пор в диапазоне  $10\text{--}60 \text{ \AA}$  ( $\lg r \approx 1,0\text{--}1,8$ ) с объёмом  $\approx 0,2 \text{ см}^3/\text{г}$ . Скорее всего, эти поры принадлежат палладию, особым образом структурированному на полимере. Хотя полученные результаты требуют дальнейшего изучения, с большим основанием можно утверждать, что структурированный на полимере палладий должен иметь повышенную активность по сравнению с обычной пористой палладиевой чернью.

**Мембраны Accurel Q3/2.** Исходная мембрана имеет неоднородную структуру: присутствуют поры в широком диапазоне  $500\text{--}6400 \text{ \AA}$  ( $\lg r \approx 2,7\text{--}3,8$ ). Основной пик приходится на область  $1820\text{--}2510 \text{ \AA}$  ( $\lg r \approx 3,26\text{--}3,4$ ). Радиус пор в пике около  $2040 \text{ \AA}$  ( $\lg r \approx 3,31$ ). Поры в диапазоне  $3550\text{--}6400 \text{ \AA}$  ( $\lg r \approx 3,55\text{--}3,8$ ), вероятно, не являются транспортными.

Травление, как и в предыдущем случае, привело к увеличению радиуса транспортных пор до значения  $2950 \text{ \AA}$  ( $\lg r \approx 3,47$ ) в пике. Для мембран с палладием (0,68%) наблюдается значительное уменьшение радиусов пор. Пик сместился до значения  $1550 \text{ \AA}$ . Однако объём пор практически не изменился по сравнению с травленной мембраной. Вероятно, структура исходных мембран не прочна. Палладий же, высаживаясь в устьях пор, не заполняет их, а выступает как структурирующий элемент. Полученный результат хорошо согласуется с тем, что палладий не проникает внутрь пор и на срезе мембраны имеют белый цвет.

### III.2. Удаление растворённого кислорода из воды

**Мембраны Celgard X50.** Изменение концентрации растворённого кислорода в воде за время эксперимента в каталитическом лабораторном мембранном контакторе/реакторе представлено на рис. 4 и в табл. 1. Как видно из рисунка, при использовании лабораторного модуля с мембранами без палладия на внешней поверхности (исходные мембраны) изменения концентрации растворённого кислорода в воде не наблюдается (кривая 1). На каталитическом лабораторном контакторе/реакторе концентрация растворённого кислорода в воде была понижена на три порядка только за счёт каталитической реакции (кривая 2).

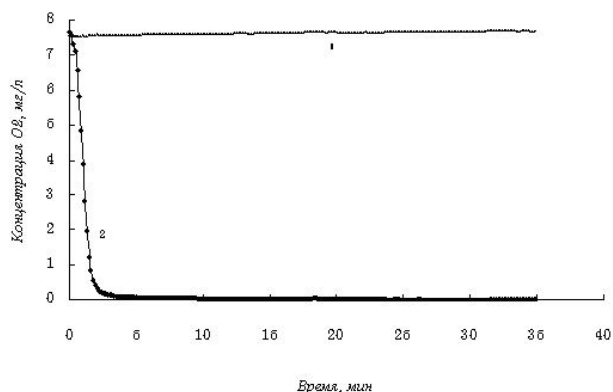


Рис. 4. Зависимость изменения концентрации растворённого кислорода в воде от времени проведения эксперимента. Расход воды — 25 л/ч. 1 — исходный мембранный модуль (без палладия), 2 — каталитический мембранный модуль (содержание палладия ~ 1 масс.% Pd)

Т а б л и ц а 1

**Изменение концентрации  
растворённого кислорода в воде  
за время проведения эксперимента**

Время эксперимента, мин	Концентрация O <sub>2</sub> , мг/л
0	7,649
5	0,083
10	0,046
15	0,037
20	0,031
25	0,016
30	0,010
35	0,007

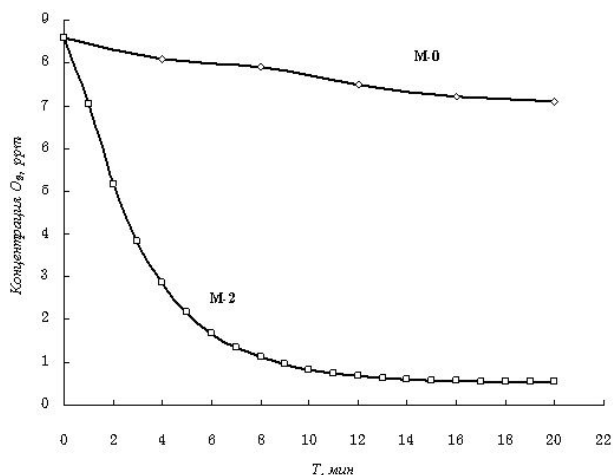


Рис. 5. Зависимость концентрации растворённого кислорода в воде от времени проведения эксперимента ( $T = 295$  K), М-0-исходная мембрана, М-2-палладирующая мембрана (0,68%)

**Мембраны Accurel Q3/2.** Зависимости изменения концентрации растворённого в воде кислорода от времени проведения

эксперимента на каталитическом мембранном реакторе изображены на рис. 5.

При использовании реактора на основе исходной мембраны (М-0) происходило небольшое снижение концентрации растворённого в воде кислорода за счёт физической сдувки подаваемым газом — водородом. При использовании реактора с каталитической мембраной (М-2, 0,68 масс.% Pd) наблюдалось существенное уменьшение концентрации растворённого кислорода в воде. При этом эффективность удаления кислорода увеличилась приблизительно на порядок, по сравнению с мембраной М-0. Это происходит за счёт сложения двух процессов удаления: физическая сдувка и каталитическое восстановление растворённого кислорода водородом в присутствии палладия.

#### IV. Выводы

Разработана технология нанесения палладия на внешнюю поверхность полволоконных мембран. Получены образцы палладированных полых волокон с различным содержанием Pd (от 0,28 до 1,88 масс.% Pd).

Использованный метод ДДП позволил обнаружить тонкие специфические изменения пористой структуры исследуемых мембран в ходе их приготовления.

Разработанные каталитические мембраны позволяют проводить процесс удаления растворённого кислорода из воды в одну стадию и достигать глубоких степеней очистки воды только за счёт каталитической реакции в каталитическом мембранном контакторе/реакторе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лебедева В.И., Грязнов В.М., Петрова И.В., Волков В.В., Терещенко Г.Ф., Школьников Е.И., Плясова Л.М., Кочубей Д.И., Ван дер Ваарт Р., Ван Соест-Веркаммен Э.Л.Д. Полипропиленовые пористые Pd-содержащие мембраны для каталитических процессов удаления растворённого кислорода из воды // Кинетика и катализ. — 2006. — Т. 47, № 6. — С. 894–899.

2. Van der Vaart R., Petrova I., Lebedeva V., Volkov V., Kochubey D., Tereshchenko G. In-situ application of catalytic phase to commercial membrane

contactor for removal of dissolved oxygen from water // *Desalination*. — 2006. — N. 199. — P. 424–425.

3. *Van der Vaart R., Lebedeva V.I., Petrova I.V., Plyasova L.M., Rudina N.A., Kochubey D.I., Tereshchenko G.F., Volkov V.V., Van Erkel J.* Preparation and characterisation of palladium-loaded polypropylene porous hollow fibre membranes for hydrogenation of dissolved oxygen in water // *J. Membr. Sci.* — 2007. — 299. — P. 38–44.

4. *Van der Vaart R., Елизарова А.В., Волков В.В., Лебедева В.И., Грязнов В.М.* Polymeren voorzien van metal (Металлизация полимера). — 2004. — NL1023364.

5. *Школьников Е.И., Волков В.В.* Получение изотерм десорбции паров без измерения давления // Доклады АН. — 2001. — Т. 378, № 4. — С. 507.

6. *Шайтура Н.С., Школьников Е.И., Григоренко А.В., Клейменов Б.В.* Особенности структурообразования саже-фторопластовых газодиффузионных слоёв воздушных электродов топливных элементов // *Электрохимическая энергетика*. — 2008. — Т. 8, № 2. — С. 67–72.

7. *Школьников Е.И., Сидорова Е.В.* Аналитическое уравнение для расчёта распределений пор по размерам // Доклады Академии Наук. — 2007. — Т. 412, № 3. — С. 1–4.

8. *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.* Керамические мембраны, модифицированные оксидными каталитическими покрытиями, как «ансамбль» каталитических нанореакторов // *Кинетика и катализ*. — 2006. — Т. 47, № 1. — С. 25.

9. *Школьников Е.И., Григоренко А.В., Сидорова Е.В., Шайтура Н.С., Виткина Д.Е.* Установление корреляций между нанопористой структурой материалов, включая компоненты источников тока, и их функциональными характеристиками с помощью высокоинформативного метода динамической десорбционной порометрии // Сборник тезисов докладов научно-технологических секций международного форума по нанотехнологиям. — М., 2008. — Т. 2. — С. 483–486.

*Поступила в редакцию 20.01.2009.*