

УДК 66.081.6

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОЙ ПЕРЕСТРОЙКИ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ В МЕМБРАНАХ АМН-П И ОПМН-П НА ТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОНАНОФИЛЬТРАЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ВОДНОГО РАСТВОРА ХЛОРИДА АММОНИЯ

© 2023 г. С. И. Лазарев^а, Д. Н. Коновалов^а *, И. В. Хорохорина^а, П. Луа^а

^а Тамбовский государственный технический университет,
Тамбов, 392000 Россия

*e-mail: kdn1979dom@mail.ru

Поступила в редакцию 17.01.2023 г.

После доработки 19.04.2023 г.

Принята к публикации 19.04.2023 г.

Проанализированы спектры поглощения инфракрасного излучения сухими и гидратированными мембранами марок АМН-П, ОПМН-П. В спектрах поверхностного слоя мембраны АМН-П отмечено снижение относительной интенсивности частот, соответствующих карбонильной группе, и увеличение интенсивности широкой полосы валентных колебаний ОН-групп целлюлозы. Для мембраны АМН-П из ацетат-целлюлозы при гидратации увеличивается число гидрофильных ОН-групп, что изменяет ее молекулярную структуру и транспортные характеристики. В спектрах поглощения инфракрасного излучения поверхностного слоя мембраны ОПМН-П полосы, характерные для С=О группы, изменяются при гидратации: максимум поглощения смещается. Взаимодействия карбонильных (С=О) и амидных групп (Н–N) формируют надмолекулярную структуру полиамидов. Изменения в ИК-спектре водонасыщенного образца мембраны ОПМН-П можно объяснить тем, что не происходит разрушения С=О...–...Н–N связей амидного фрагмента. Следовательно, набухание мембраны частично влияет на структурную перестройку полиамида на надмолекулярном уровне. При электронанофильтрационном разделении водного раствора хлорида аммония можно отметить два интервала изменения удельного выходного потока при фиксированном трансмембранном давлении и времени проведения эксперимента. Первый этап протекает при плотности тока от 12.82 до 15.38 А/м² и связан с прониканием растворителя при небольшом газообразовании на электродах. Второй период наблюдается при плотности тока от 15.38 до 25.64 А/м² и связан с деградацией мембраны и интенсивным газообразованием, в особенности хлора). Отмечено, что в межмембранных каналах на миграцию катионов и анионов влияют процессы дросселирования, тепловыделения, при работе в запредельном режиме (при возникновении переносчиков тока – Н⁺ и ОН⁻), что подтверждается данными исследований электрохимических параметров мембранной системы.

Ключевые слова: структурная перестройка, поверхностный слой, электронанофильтрация, мембрана, разделение, транспортные характеристики.

DOI: 10.31857/S1028096023100126, **EDN:** ODZYDD

ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных методов разделения растворов в настоящее время является электрохимический мембранный метод с применением нанофильтрационных мембран. Для оценки транспортных характеристик электрофильтрационного процесса необходимо знать структурные изменения поверхностного (селективного) слоя мембраны. Оценить структурную перестройку можно современными методами спектроскопии и кинетики. Остановимся подробно на этих способах и проведем краткий анализ современных публикаций.

В [1] методами инфракрасной фурье-спектроскопии и спектроскопии протонного ядерного магнитного резонанса оценивали приготовление хлорметилированной нанофильтрационной мембраны из полисульфона. Функциональность приготовленных мембран из полисульфона в качестве нанофильтра была проанализирована путем создания ячейки периодического действия с перемешиванием и оценена по отношению к исходному раствору, содержащему различные концентрации ионов Cr(III). Авторы [2] методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) исследовали морфологию поверхности катионнообменной мембраны. Выявлено, что при взаимодействии ами-

нокислоты фенилаланина с ионообменной мембраной, происходит ее уплотнение, что подтверждено методом ИК-спектроскопии. Авторы [3] способом колебательной спектроскопии (ИК-Фурье) изучали мембраны из графена. Полученные ИК-спектры диффузного отражения мембран показывают на небольшие дефектные отклонения графитовой структуры, тогда как мембрана, изготовленная из оксида графена, кроме самого графена содержит углерод аморфный и кислородсодержащие функциональные группы.

В [4] способом РЭМ исследованы структурные характеристики поверхности сульфокатионнообменных мембран марки Ralex CM Pes, полученных экспериментальным путем на производстве MEGA (Чехия). Установлено, что для изготовления более равномерной структуры поверхности у катионнообменных мембран следует повысить время и степень измельчения ионообменника. Способом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии авторы [5] изучали химический состав и структуру полимерных нанопокрывтий, осажденных на поверхности трековых мембран. Анализ спектров показал различие электронной структуры и химического состояния углерода в исходных полимерах и осажденных покрытиях: в полимерах углерод образовывал связи С–С и С–Н, в осажденных покрытиях – находился в составе кислородсодержащих функциональных групп С–ОН и С–OR.

Изучена электропроводность гетерогенных ионообменных мембран марки МК-40 и МА-41 [6] в процессе электродиализного разделения раствора нитрата аммония при варьировании диапазона концентраций. По данным электропроводности посчитаны коэффициенты диффузии ионов аммония и нитрат-ионов в ионообменных мембранах при предельном разбавлении. Получены доли проводимости гелевой и межгелевой фаз мембран методом микрогетерогенной двухфазной модели строения ионообменного материала. Авторами в [7] проведен глубокий анализ литературных данных по вольтамперным характеристикам электромембранных систем. На основании этого выявлено, что электродиализ является перспективным методом разделения растворов для производства аммиачной селитры. Показано, что приложение внешнего постоянного электрического поля для мембранного разделения растворов, содержащих переносящие заряд компоненты (нитрат-ионы и ионы аммония), вызывает направленный перенос катионов и анионов через мембраны.

В [8] представлены результаты исследования разделения сточных вод городских коммунальных хозяйств, содержащих ионы NH_4^+ и микрозагрязнений методом нанофильтрации. Процесс разделения позволил получить готовый к приме-

нению поток пермеата, содержащий извлеченный NH_4^+ . Авторами [9] изучено использование керамической нанофильтрационной мембраны для контроля органических и неорганических загрязнений, а также удержания аммония при очистке технологических растворов. Показано применение комбинированного раствора NH_4HCO_3 и Na_2SO_4 , который обеспечивает удовлетворительную степень задерживания иона аммония на уровне 88.7%, что объясняется присутствием в данном растворе катионов более высокой валентности (SO_4^{2-}) с таким же отрицательным зарядом, что и у самой керамической нанофильтрационной мембраны.

В [10] отмечено, что бóльшая масса анионообменных мембран содержит фрагменты четвертичного аммония. Анализ электродиализа с анионообменных мембран имидазолиевого типа показал двукратное улучшение потока лактат-анионов и улучшение проницаемости на 20% по сравнению с мембранами с четвертичным аммонием. В [11] представлена схема электродиализа с модифицированным электроионным замещением, которая позволяет извлекать ионы NH_4^+ из концентрированного ила на очистных сооружениях с незначительным обременением мембран. В подобной схеме концентрат ила перекачивали между катионнообменными мембранами вместе с морской водой, обеспечивая Na^+ в качестве замещения NH_4^+ . Показана перспективность применения схемы электродиализа с модифицированным электроионным замещением, которая позволяет извлекать не менее 70% NH_4^+ из шламового концентрата и снизить на 10–20% нагрузку NH_4^+ на основные процессы на очистных сооружениях.

Авторами в [12] выполнены экспериментальные исследования по электрохимическим и транспортным параметрам на нанофильтрационных мембранах ОПМН-П, ОФМН-К при разделении растворов, содержащих нитрат аммония и сульфат калия, методом электрофильтрации. Показано, что на электрохимические характеристики оказывают влияние дросселирование раствора в электрохимической ячейке и его разогрев. Отмечено, что изменение трансмембранного давления и напряжения в электромембранных системах влияет на транспортные характеристики.

В [13] были проведены исследования в двухкамерном электролизере по электрохимическому окислению аммония в зависимости от состава раствора, плотности тока и времени проведения эксперимента. Электрохимическое окисление аммония в электролизере с водными растворами сульфата аммония протекало со скоростью окисления 14–55 мг/(дм³·ч) при достижении плотности тока 86.2–172.4 А/м² и исходных concentra-

Таблица 1. Рабочие характеристики мембран типа АМН-П, ОПМН-П

Рабочие характеристики мембран	Тип мембраны	
	АМН-П	ОПМН-П
Рабочее давление, МПа	1.6	
Минимальная производительность по фильтрату при температуре 25°C, дм ³ /м ² ·ч	60	100
Коэффициент задержания по 0.2% MgSO ₄ , не менее	0.98	0.985
Коэффициент задержания по 0.15% NaCl, не менее	0.6	0.55
Стойкость к Cl ⁻ , млн ⁻¹ , не менее	15	1
Максимальная температура, °C	45	
Рабочий диапазон рН	3–8	2–12

циях аммония 10–120 мг/дм³. Установлено, что при изменении условий роста увеличивается скорость окисления аммония с повышением исходных концентраций аммония и с увеличением тока. Показано, что наличие хлоридов в катодите в концентрации 30 мг/дм³ практически не приводит к ускорению процесса окисления аммония. Выявлено, что во всех случаях при окислении аммония рН раствора снижается до 6.1–2.0, наблюдается окисление аммония до нитратов и подкисление воды образованными азотной и серной кислотами. Из приведенных результатов можно сделать вывод, что электрохимический метод является наиболее перспективным методом извлечения ионов аммония. С его помощью можно достичь 100% очистки воды.

Проведенный литературный анализ всестороннего исследования структуры мембран и процессов электрохимического мембранного разделения растворов, содержащих ионы аммония, хлора, не выявил систематических данных по влиянию отдельных компонентов (ионов) на структурные и транспортные характеристики подобных систем. Поэтому целью настоящей работы было исследование влияния трансмембранного давления, плотности тока и, как следствие, структурной перестройки поверхностного слоя отечественных нанофильтрационных мембран вида АМН-П и ОПМН-П на изменение транспортных характеристик электрофильтрационного разделения водного раствора хлорида аммония.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве образцов для исследования были выбраны мембраны типа АМН-П (пористая полимерная пленка на основе эфиров целлюлозы) и типа ОПМН-П (пористая полимерная пленка на полиамидной основе). Паспортные характеристики мембран приведены в табл. 1 [14].

ИК-спектры нарушенного полного внутреннего отражения сухих и водонасыщенных образцов нанофильтрационных мембран со стороны активного слоя регистрировали с применением фурье-спектрометра (Jasco FT/IR 6700, приставка НПВО с кристаллом ZnSe, угол отражения 45°) в области частот 500–4000 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹ (32 скана). Водонасыщенные образцы мембран получали путем погружения в дистиллированную воду и набухания их в течение 24 ч.

Исследования влияния трансмембранного давления и плотности тока на изменение электрохимических и кинетических характеристик выполнялись на экспериментальной установке, представленной в [7, 15]. Транспортной характеристикой электрохимического баромембранного процесса является удельный выходной поток, который определялся по ниже приведенной зависимости [16, 17]:

$$J = V/F_M \tau, \quad (1)$$

где V – количество полученного пермеата в м³; F_M – рабочая площадь мембраны, контактируемая с обрабатываемым раствором в м²; τ – интервал времени для выполнения исследований в с. Аппарат плоскокамерного вида в электрической схеме электрофильтрационной установки имеет омическое сопротивление.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ИК-спектрах поглощения исследованных мембран в интервале от 1900 до 2900 см⁻¹ нет характерных полос, поэтому рассмотрены области от 500 до 1900 и от 2900 до 3700 см⁻¹ (рис. 1). Характерные параметры полос поглощения приведены в табл. 2.

В ИК-спектрах поверхностного слоя мембраны АМН-П (рис. 1а) отмечено снижение относительной интенсивности поглощения на частотах,

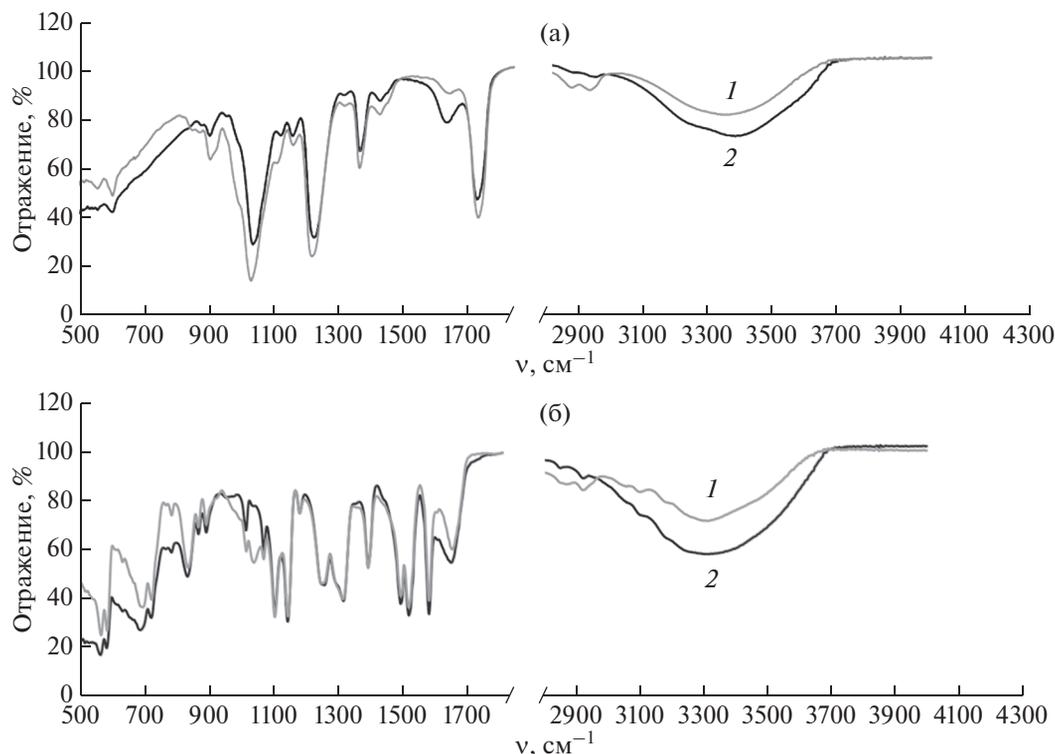


Рис. 1. ИК-спектры активного слоя ацетат-целлюлозной мембраны АМН-П (а) и полиамидной мембраны ОПМН-П (б), полученные методом нарушенного полного внутреннего отражения для образцов: 1 – сухого; 2 – водонасыщенного.

соответствующих карбонильной группе (1724 см^{-1} для водонасыщенных, 1731 см^{-1} для сухих), и увеличение интенсивности широкой полосы поглощения, соответствующей валентным колебаниям ОН-групп целлюлозы (3407 см^{-1} для водонасыщенных, 3392 см^{-1} для сухих). При гидролизе мембраны из ацетат-целлюлозы увеличивается число гидрофильных ОН-групп, что изменяет ее молекулярную структуру, а также ее транспортные характеристики в лучшую сторону [18]. Поскольку известно [19], что поглощающая способность ОН-групп быстро увеличивается с образованием водородных связей, даже в точке насыщения существует как минимум столько же слабых связей между водой и субстратом, сколько и более сильных связей вода–вода. Таким образом, даже при допущении некоторого возможного влияния ОН-групп целлюлозы на разностный ИК-спектр сухого и водонасыщенного образцов в области валентных колебаний О–Н основные особенности полученного в настоящей работе ИК-спектра указывают на то, что вода в ацетат-целлюлозе существует в виде смеси мономеров и небольших кластеров.

Гидратация вызывает два типа изменений в спектрах ацетат-целлюлозы: появляются новые полосы поглощения, обусловленные поглощением H_2O , и небольшие, но существенные изменения

происходят в полосах, обусловленных колебаниями ацетатных групп. Полоса на 1731 см^{-1} сухого образца мембраны АМН-П из-за растяжения карбонила постепенно смещается в сторону меньших волновых чисел и уменьшается по интенсивности при гидратации: для влажного образца мембраны центр полосы находится на уровне 1723 см^{-1} . Такое поведение демонстрирует прогрессирующую гидратацию карбонильных групп сложного эфира.

Для сравнения полезно рассмотреть состояние воды, диспергированной в простых органических жидкостях, имеющих те же функциональные группы, что и изученные мембраны. ИК-спектры в этом случае ясно показывают, что при низких концентрациях вода в таких растворителях присутствует в основном в виде мономерных молекул H_2O . Такие момеры имеют тенденцию образовывать гораздо более слабые водородные связи с окружающим растворителем, чем водородные связи с водным растворителем или в системе вода–вода, образованные димерами или более крупными кластерами молекул воды [20].

Группы карбоновых кислот придают полиамидным мембранам гидрофильность и ионизируемые фрагменты для опреснения, тем самым влияя на перенос воды и ионов через материал [21]. В ИК-спектрах поверхностного слоя мембраны

Таблица 2. Характеристики полос поглощения мембран; ν – частота поглощения излучения

Мембрана ОПМН-П		Соответствие
Сухой образец	Водонасыщенный образец	
$\nu, \text{см}^{-1}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	
3317	3326	Валентные колебания ОН-групп
2934	2904	Валентные колебания СН, СН ₂ , СН ₃
1652	1666	Деформационные колебания С=О
1395	1395	Деформационные колебания СН ₃
1586	1586	Деформационные колебания N–H
Мембрана АМН-П		Соответствие
Сухой образец	Водонасыщенный образец	
$\nu, \text{см}^{-1}$	$\nu, \text{см}^{-1}$	
3392	3400	Валентные колебания ОН-групп
2946	2974	Валентные колебания СН, СН ₂ , СН ₃
1730	1725	Деформационные колебания С=О
1033	1013	Деформационные колебания С–О
1434	1462	Деформационные колебания СН ₂
1315	1313	Деформационные колебания СН ₃
908	889	Деформация кольца

ОПМН-П (рис. 16) полосы на 1650–1670 см^{-1} , характерные для С=О группы (карбонильной), изменяются при гидратации: максимум поглощения смещается от 1652 в сухом образце до 1666 см^{-1} водонасыщенном соответственно. Полоса поглощения в области 1620–1590 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям групп N–H (амидных), присутствует в ИК-спектрах обоих видов исследуемых образцов и не изменяется при гидратации (1586 см^{-1}). Взаимодействия карбонильных и амидных групп формируют надмолекулярную структуру полиамидов. Указанные выше изменения в ИК-спектре водонасыщенного образца мембраны ОПМН-П можно объяснить тем, что не происходит разрушения С=О...–...N–H связей амидного фрагмента. Следовательно, набухание мембраны частично влияет на структурную перестройку полимера на надмолекулярном уровне [18].

На рис. 2 приведены зависимости выходного потока растворителя при постоянном трансмембранном давлении ($P = 0.75$ МПа) от изменяющихся значений плотности тока при электронанофильтрационном разделении модельного раствора хлорида аммония на мембранах АМН-П, ОПМН-П.

Из полученных данных можно сделать заключение, что при постоянном трансмембранном давлении выходной поток растворителя повы-

шается в интервале плотностей тока от 12.82 до 15.38 А/м^2 . Все это вызвано возрастанием скорости проникания растворителя и небольшим газообразованием на пористых электродах-подложках ($\text{NH}_3 \uparrow, \text{O}_2 \uparrow, \text{H}_2 \uparrow, \text{Cl}_2 \uparrow$). Проникающие газы можно закачивать в емкости, а затем применять в аграрном секторе для производства удобрений и кислотно-щелочных растворов. При дальнейшем повышении плотности тока в интервале от 15.38

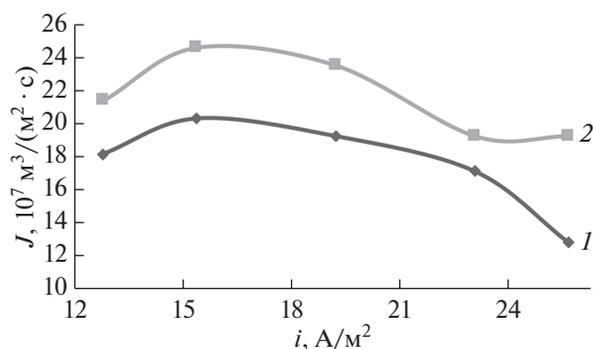


Рис. 2. Зависимости удельного выходного потока J для прианодной АМН-П (1), прикатодной ОПМН-П (2) мембран при электронанофильтрационном разделении водного раствора хлорида аммония ($c = 0.5 \text{ кг/м}^3$) в системе “ячейка–раствор” от плотности тока i при постоянном трансмембранном давлении $P = 0.75$ МПа и времени проведения эксперимента 600 с.

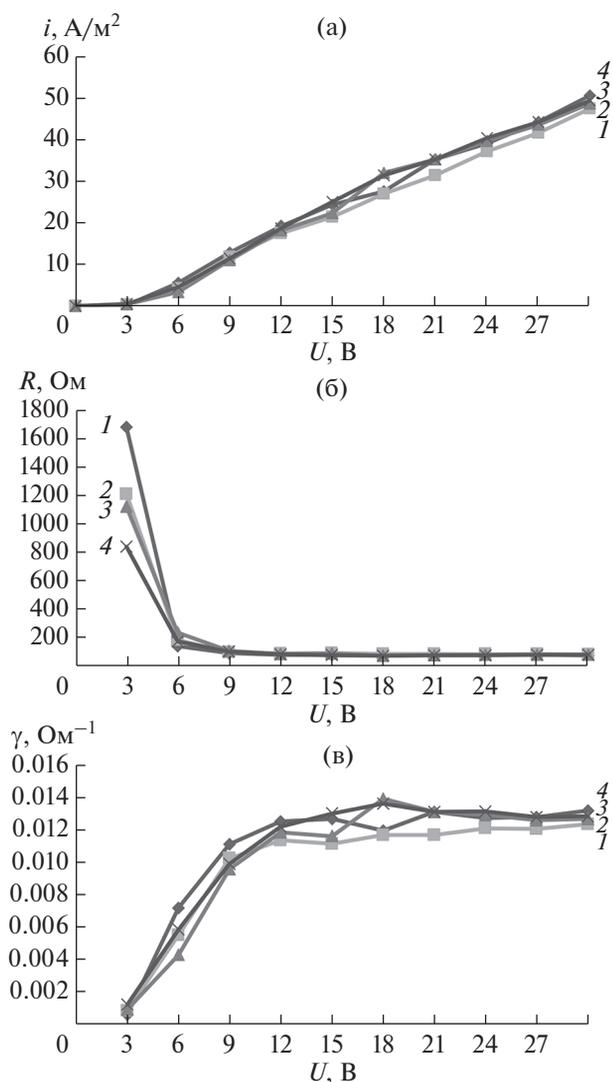


Рис. 3. Вольт-амперные (а), омические (б) характеристики и электропроводность (в) системы, оснащенной прианодной АМН-П и прикатодной ОПМН-П мембранами, при разделении водного раствора хлорида аммония ($c = 0.5 \text{ кг/м}^3$) в зависимости от напряжения и трансмембранного давления $P = 0.75$ (1); 1.00 (2); 1.25 (3); 1.50 МПа (4).

до 25.64 А/м^2 выходной поток растворителя уменьшается, что вероятно объясняется деградацией поверхностного (селективного) слоя мембраны и большим газовыделением, особенно выражено это происходило со стороны пористого электрода-подложки прианодной мембраны АМН-П. Приведенные на рис. 2 зависимости выходного потока растворителя соответственно для прикатодной ОПМН-П и прианодной АМН-П мембран показали, что изменение общей электропроводности электромембранной системы влияет на коэффициент задержания и на другие транспортные характеристики процесса электронанофильтрации.

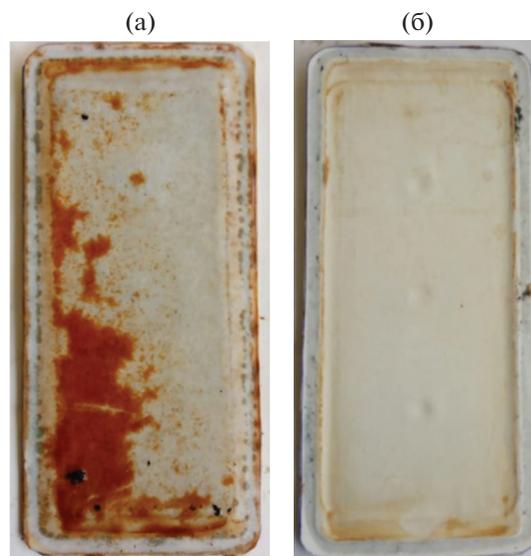


Рис. 4. Внешний вид отработанных образцов мембран АМН-П (а) и ОПМН-П (б) после исследования вольт-амперной характеристики системы, при разделении водного раствора хлорида аммония ($c = 2.0 \text{ кг/м}^3$) с рабочей площадью мембраны, контактирующей с обрабатываемым раствором $F_M = 0.0078 \text{ м}^2$.

Электрохимические характеристики электронанофильтрационного разделения раствора хлорида аммония приведены на рис. 3: зависимости омических и вольтамперных характеристик и электропроводности электронанофильтрационной системы с полупроницаемыми мембранами. При изменении трансмембранного давления, плотности тока и разделении раствора хлорида аммония можно выделить две области (этапа разделения). На первом этапе, который именуется запредельным режимом, протекает диссоциация воды на ионы OH^- и H^+ . Второй этап характеризуется деградацией поверхностного (селективного) слоя полупроницаемой мембраны, где происходит подкисление и подщелачивание раствора (рис. 4) в трактах пермеата [22]. Что касается увеличения трансмембранного давления в интервале изменения напряжения от 3 до 30 В, при электронанофильтрационном разделении раствора хлорида аммония отмечено уменьшение омического сопротивления системы (рис. 3б), вызванное фактором дросселирования раствора [22].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ выполненных и экспериментальных исследований влияния структурной перестройки поверхностного слоя в сухих и водонасыщенных мембранах АМН-П и ОПМН-П на транспортные характеристики электронанофильтрационного разделения водного раствора хлорида аммония позволяет сделать следующие выводы.

Анализ ИК-спектров мембраны АМН-П из ацетат-целлюлозы показал, что при гидратации мембраны увеличивается число гидрофильных ОН-групп, что изменяет ее молекулярную структуру и транспортные характеристики. ИК-спектры поверхностного слоя мембраны ОПМН-П говорят, что набухание мембраны при насыщении водой частично влияет на структурную перестройку полиамида на надмолекулярном уровне.

При исследовании зависимостей выходного потока растворителя от плотности тока в процессе электрофильтрационного разделения выявлено два этапа. На первом этапе выходной поток увеличивается в интервале от 12.82 до 15.38 А/м². Второй этап соответствует интервалу от 15.38 до 25.64 А/м², где выходной поток уменьшается, что вызвано деградацией поверхностного слоя мембраны и сильным газовыделением. На омических и вольт-амперных характеристиках и значениях по электропроводности прослеживается также две характерных области: первая связана с диссоциацией воды на ионы Н⁺ и ОН, а вторая обозначает деградацию селективного слоя нанопористой мембраны.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в НОЦ “Безотходные и малоотходные технологии” и ЦКП “Получение и применение полифункциональных наноматериалов” ФГБОУ ВО ТГТУ.

Конфликт интересов: Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mahendran R., Bhattacharya P.K. // J. Polymer Engineer. 2013. V. 33. № 4. P. 369. <https://doi.org/10.1515/polyeng-2013-0007>
2. Голева Е.А., Васильева В.И., Селеменов В.Ф., Кузнецов В.А., Останкова И.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 5. С. 640.
3. Seitzhanova M.A., Yashnik S.A., Ismagilov Z.R., Khairulin S.R., Mansurov Z.A., Montayeva A.A. // Chem. Sustainable Development. 2020. V. 28. № 5. P. 480. <https://doi.org/10.15372/csd20202550>
4. Акберова Э.М., Васильева В.И., Костылев Д.В., Смагин М.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2019. Т. 19. № 5. С. 557. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2019.19/1170>
5. Алтынов В.А., Кравец Л.И., Рогачев А.А., Ярмоленко М.А. // Наноиндустрия. 2020. Т. 13. № S2. С. 303. <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2020.13.2s.303.311>
6. Нифталиев С.И., Козадерова О.А., Власов Ю.Н., Ким К.Б., Матчина К.С. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2015. Т. 15. № 5. С. 708.
7. Лазарев С.И., Ковалев С.В., Коновалов Д.Н., Ковалева О.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2020. Т. 63. № 9. С. 28. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206309.6196>
8. Deemter D., Salmerón I., Oller I., Amat A.M., Malato S. // Sci. Total Environment. 2022. V. 823. P. 153693. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.153693>
9. Cha M., Boo C., Park C. // Process Safety and Environmental Protection. 2022. V. 159. P. 525. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.01.032>
10. Jordan M.L., Kulkarni T., Senadheera D.I., Kumar R., Lin Y.J., Arges C.G. // J. Electrochem. Soc. 2022. V. 169. № 4. P. 043511. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac6448>
11. Meng J., Shi L., Hu Z., Hu Y., Lens P., Wang S., Zhan X. // J. Membrane Sci. 2022. V. 642. P. 120001. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.120001>
12. Лазарев С.И., Ковалев С.В., Коновалов Д.Н., Луа П. // Электрохимия. 2021. Т. 57. № 6. С. 355. <https://doi.org/10.31857/S0424857021050091>
13. Petrychenko A., Makarenko I., Radovenchyk I., Shabliy T. // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2018. V. 4. № 6 (94). P. 26. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2018.140549>
14. Продукция компании “Владипор” (2022) “Владипор” Россия, Владимир <http://www.vladipor.ru/catalog/show/> (Дата обращения 07.09.2022).
15. Лазарев С.И., Левин А.А., Ковалев С.В., Михайлин М.И., Рыжкин В.Ю., Хромова Т.А. // Вестник ТГТУ. 2020. Т. 26. № 4. С. 629. <https://doi.org/10.17277/vestnik.2020.04.pp.629-636>
16. Лазарев С.И., Назорнов С.А., Ковалев С.В., Коновалов Д.Н., Корнев А.Ю. // Поверхность. Рентген-, синхротрон. и нейтрон. исслед. 2022. № 1. С. 86. <https://doi.org/10.31857/S1028096022010095>
17. Khorokhorina I.V., Lazarev S.I., Golovin Y.M., Lazarev D.S. // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya. 2020. V. 63. № 7. P. 95. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206307.6117>
18. Lazarev S.I., Golovin Y.M., Khorokhorina I.V., Lazarev D.S. // J. Phys. Chem. B. 2020. V. 14. P. 835. <https://doi.org/10.1134/S1990793120050073>
19. Илиел Э., Аллинджер Н., Энжиал С., Моррисон Г. Конформационный анализ. Пер. с англ. / Ред. Ахрема А.А. М.: Мир, 1969. 592 с.
20. Toprak C., Agar J.N., Falk M. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1979. V. 75. P. 803.
21. Lazarev S.I., Kovaleva O.A., Konovalov D.N., Ignatov N.N. // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchrotron Neutron Tech. 2021. V. 15. P. 277. <https://doi.org/10.1134/S1027451021020087>
22. Коновалов Д.Н., Луа П., Лазарев С.И., Коновалов Д.Д., Ковалев С.В., Кобелев Д.И., Федотов Н.А. // Вестник технологического университета. 2022. Т. 25. № 2. С. 14. https://doi.org/10.55421/1998-7072_2022_25_2_14

Effect of Structural Reorganization of the Surface Layer in AMN-P and OPMN-P Membranes on the Transport Characteristics of the Electronanofiltration Separation of Aqueous Ammonium Chloride Solution

S. I. Lazarev¹, D. N. Konovalov¹, *, I. V. Khorokhorina¹, P. Lua¹

¹Tambov State Technical University, Tambov, 392000 Russia

*e-mail: kdn1979dom@mail.ru

The absorption spectra of infrared radiation by membranes of the AMN-P and OPMN-P brands are analyzed. In the spectra of the surface layer of the AMN-P membrane, there is a decrease in the relative intensity of the frequencies of the carbonyl group (1724, 3392 cm^{-1} for air dry). For the cellulose acetate AMN-P membrane, the number of hydrophilic OH groups increases, which changes its molecular structure and transport characteristics. In the infrared radiation spectra of the surface layer of the OPMN-P membrane, the 1650–1670 cm^{-1} band characteristic of C=O group shows changes in the frequency of the spectrum: for air-dry and water-saturated samples, it shifts from 1652 to 1666 cm^{-1} , respectively. Interactions of carbonyl (C=O) and amide (H–N) groups form the supramolecular structure of polyamides. Changes in the infrared radiation spectrum of the water-saturated sample of the OPMN-P membrane can be explained by the fact that the C=O...–...H–N bonds of the amide fragment do not break. Therefore, membrane swelling partially affects the structural rearrangement of the polyamide at the supramolecular level. In the electron nanofiltration separation of an aqueous solution of ammonium chloride, two intervals of change in the specific output flux are noted at fixed transmembrane pressure and experiment time. The first period occurs at a current density of 12.82 to 15.38 A/m^2 and is associated with the penetration of the solvent with a slight gas formation on the electrodes. The second period is observed from 15.38 to 25.64 A/m^2 and is associated with membrane degradation and intense gas formation, especially chlorine. It is noted that in the intermembrane channels the migration of cations and anions is affected by the processes of throttling, heat release, when operating in the limiting mode (when current carriers – H^+ and OH^-) appear, which is confirmed by the data of studies of the electrochemical parameters of the membrane system.

Keywords: structural rearrangement, surface layer, electron nanofiltration, membrane, separation, transport characteristics.