

ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»

Объект авторского права
УДК 541.64; 544.169; 544.023.26

БУРТЬ
Екатерина Сергеевна

**ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАН
ДЛЯ ПЕРВАПОРАЦИИ В ДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук
по специальности 02.00.06 — высокомолекулярные соединения

Минск, 2023

Научная работа выполнена в Государственном научном учреждении «ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»

Научный руководитель

Плиско Татьяна Викторовна, кандидат химических наук, доцент, заведующая лабораторией мембранных процессов Государственного научного учреждения «ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»

Официальные оппоненты

Костюк Сергей Викторович, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений химического факультета Белорусского государственного университета

Щербина Леонид Александрович, кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой химической технологии высокомолекулярных соединений Белорусского государственного университета пищевых и химических технологий

Оппонирующая организация

Государственное научное учреждение «ИНСТИТУТ ХИМИИ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»

Защита диссертации состоится «7» апреля 2023 г. в 14.00 на заседании Совета по защите диссертаций Д 01.24.01 при Государственном научном учреждении «ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ» по адресу: 220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13, к. 402.

Тел./факс: (+375 17) 272-16-79, электронная почта: secr@ifoch.bas-net.by

С диссертацией можно ознакомиться в Государственном научном учреждении «ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ».

Автореферат разослан «__» марта 2023 г.

Ученый секретарь

Совета по защите диссертаций Д 01.24.01,
кандидат химических наук



С.А. Праценко

ВВЕДЕНИЕ

Первапорация — мембранный процесс разделения жидких смесей с фазовым переходом «жидкость—пар» в мембране, движущей силой которого является градиент химического потенциала по разные стороны мембраны. Эффективными для первапорации являются композиционные мембраны (КМ), состоящие из пористой мембраны-подложки и тонкого непористого слоя. Перспективным для получения эффективных КМ для первапорации является динамический метод. Он заключается в ультрафильтрации растворов высокомолекулярных соединений, а также коллоидных растворов через пористые мембраны-подложки. Основные преимущества данного метода заключаются в небольших количествах используемых реагентов и малой продолжительности нанесения слоя, возможности получить мембранные аппараты для первапорации путем модификации мембранных модулей для ультрафильтрации. Введение в селективный слой КМ неорганических наночастиц и частиц металл-органических каркасных полимеров, в частности SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ и 1,3,5-бензолтрикарбоксилата железа, является одним из перспективных методов модификации мембран для улучшения их транспортных свойств.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с научными программами (проектами), темами. Тема диссертации соответствует двум приоритетным направлениям научной, научно-технической и инновационной деятельности на 2021–2025 годы, утвержденным Указом Президента Республики Беларусь от 7 мая 2020 г. № 156 «О приоритетных направлениях научной, научно-технической и инновационной деятельности на 2021–2025 годы»:

- химические технологии и производства, нефтехимия;
- композиционные и многофункциональные материалы.

Диссертационная работа выполнялась в Государственном научном учреждении «Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси» в рамках задания 6.10 «Физико-химические основы получения мембран для диффузионных процессов разделения с использованием полимерных систем с верхней критической температурой смешения» ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма «Полимерные материалы и технологии» (2016–2020 гг.), гранта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований совместно с Российским фондом фундаментальных исследований (БРФФИ — РФФИ) № X19PM-052 «Получение новых нанокompозитных мембран с

ультратонким селективным слоем методом межфазной поликонденсации, изучение их структурных и транспортных характеристик» (2019–2021 гг.), гранта аспиранта Национальной академии наук Беларуси.

Цель и задачи исследования. Цель работы — установить закономерности формирования непористых селективных слоев на поверхности пористой мембраны-подложки в динамическом режиме (режиме ультрафильтрации) и разработать на их основе методы, позволяющие получить композиционные и нанокompозитные мембраны с улучшенными транспортными свойствами для дегидратации спиртов методом первапорации.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- изучить влияние номинального молекулярно-массового предела отсека (НММО) пористой мембраны-подложки и режима ультрафильтрации на процесс формирования гель-слоя;

- установить взаимосвязь между условиями формирования селективного слоя в динамическом режиме (концентрация компонентов в растворе, продолжительность и трансмембранное давление) и структурой и транспортными свойствами композиционных мембран для первапорации;

- определить оптимальные составы композиций на основе поливинилового спирта (ПВС) с добавками наночастиц (оксида кремния (IV), алюмосиликата) и условия формирования селективного слоя в динамическом режиме для получения эффективных композиционных и нанокompозитных мембран для дегидратации этанола методом первапорации;

- выявить закономерности модификации селективного слоя композиционных мембран для первапорации на основе ПВС, полученных в динамическом режиме, наночастицами оксида кремния (IV) (SiO_2) и алюмосиликатов ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$);

- разработать метод введения металл-органического каркасного полимера 1,3,5-бензолтрикарбоксилата железа (Fe-BTC) в раствор сукцината хитозана, позволяющий получать нанокompозитные мембраны с высокой проницаемостью и селективностью для дегидратации изопропанола методом первапорации;

- определить потенциальные области применения разработанных композиционных и нанокompозитных мембран.

Объекты исследования — водные растворы ПВС и сукцината хитозана (СХ); дисперсии наночастиц оксида кремния (IV) и алюмосиликата в водном растворе ПВС; дисперсии Fe-BTC в водном растворе СХ; композиционные и нанокompозитные мембраны для первапорации с селективными слоями на основе ПВС, ПВС— SiO_2 , ПВС— $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, СХ, СХ—Fe-BTC;

ультрафильтрационные мембраны на основе полиакрилонитрила с различным НММПО.

Предмет исследования — процессы формирования гель-слоя на поверхности пористых мембран с различными НММПО при ультрафильтрации растворов ПВС; физико-химические и вязкостные свойства водных растворов ПВС и СХ, дисперсий наночастиц SiO_2 и $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ в водном растворе ПВС, частиц Fe-ВТС в водном растворе СХ; структура и транспортные свойства композиционных и нанокомпозитных мембран на основе ПВС и СХ, селективный слой которых сформирован в динамическом режиме.

Выбор объектов и предмета исследования обусловлен отсутствием: систематических данных о закономерностях формирования бездефектных селективных слоев на поверхности пористых мембран-подложек в динамическом режиме (режиме ультрафильтрации); исследований о модификации селективного слоя динамических композиционных мембран для первапорации неорганическими наночастицами и частицами металл-органического каркасного полимера. Выбор объектов и предмета исследований также обусловлен перспективностью применения разработанного динамического метода получения композиционных и нанокомпозитных мембран с целью разработки мембранных модулей для первапорации путем модификации коммерческих мембранных модулей для ультрафильтрации.

Научная новизна диссертационной работы заключается в установлении взаимосвязи между кинетикой формирования гель-слоя на поверхности пористой мембраны-подложки при различных режимах проведения ультрафильтрации водных растворов поливинилового спирта и свойствами композиционных мембран для первапорации, что позволило эффективно варьировать толщину, плотность и проницаемость селективного слоя. На основании установленных закономерностей разработан новый метод получения композиционных и нанокомпозитных мембран для гидрофильной первапорации. Разработаны три новых типа динамических нанокомпозитных мембран на основе ПВС и СХ, исследованы их структура и транспортные характеристики в процессе первапорации в зависимости от химической природы и концентрации добавок наночастиц неорганических соединений (SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) и металл-органического каркасного полимера (Fe-ВТС).

Положения, выносимые на защиту:

1. Кинетические зависимости удельной производительности и коэффициента задерживания мембран с разным НММПО от продолжительности ультрафильтрации растворов поливинилового спирта

различной концентрации, позволившие определить механизм и условия формирования устойчивого и высокоселективного гель-слоя.

2. Закономерности формирования сшитого селективного слоя на основе поливинилового спирта на поверхности пористой мембраны-подложки в динамическом режиме, на основании которых был разработан новый метод получения композиционных мембран для первапорации.

3. Результаты впервые проведенного исследования по определению влияния концентрации наночастиц диоксида кремния в селективном слое на основе поливинилового спирта на структуру, транспортные свойства и устойчивость динамических нанокомпозитных мембран при разделении смеси этанол — вода в процессе первапорации.

4. Способ модификации композиционных мембран, заключающийся во введении наночастиц $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ в раствор поливинилового спирта, используемый для формирования селективного слоя в режиме тупиковой ультрафильтрации, и позволяющий увеличивать их селективность и устойчивость к набуханию при разделении различных по составу смесей этанол — вода методом первапорации.

5. Новый метод получения нанокомпозитных мембран для первапорации на основе сукцината хитозана, заключающийся в диспергировании металл-органического каркасного полимера Fe-ВТС в водном растворе сукцината хитозана в присутствии динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты и в формировании селективного слоя в режиме тупиковой ультрафильтрации. Данный метод позволяет получить мембраны с высокой удельной производительностью, селективностью и устойчивостью к набуханию при дегидратации изопропанола методом первапорации.

Личный вклад соискателя ученой степени заключается в аналитическом обзоре литературных источников по теме диссертационного исследования, в выполнении эксперимента, анализе и интерпретации полученных результатов, подготовке публикаций и представлении докладов по результатам исследования на конференциях. Постановка цели и задач исследования, планирование экспериментов, обсуждение полученных результатов, их обобщение и изложение материалов в виде статей и докладов проводились совместно с научным руководителем кандидатом химических наук, доцентом Т.В. Плиско. Обсуждение закономерностей формирования селективных слоев в режиме ультрафильтрации велось совместно с академиком, доктором химических наук профессором А.В. Бильдюкевичем. Методы получения гидрозолей оксида кремния (IV) и алюмосиликатов разработаны членом-корреспондентом, доктором химических наук, профессором А.И. Иванцом. Получение гидрозолей оксида кремния (IV) и

алюмосиликатов проведено сотрудником лаборатории адсорбентов и адсорбционных процессов Института общей и неорганической химии НАН Беларуси В.Г. Прозоровичем.

Апробация диссертации и информация об использовании ее результатов. Результаты, полученные в рамках исследований по теме диссертационной работы, были доложены и обсуждены на республиканских и международных конференциях и школах: XIV Международной научной конференции молодых ученых «Молодежь в науке — 2.0'17» (г. Минск, Беларусь, 2017 г.); Workshop of students' presentations 2018 'Membranes and membrane processes' (г. Ческа Липа, Чехия, 2018 г.); XV Международной научной конференции молодых ученых «Молодежь в науке — 2.0'18» (г. Минск, Беларусь, 2018 г.); Международной конференции 'Pervaporation, Vapor Permeation, Gas Separation and Membrane Distillation' (г. Торунь, Польша, 2019 г.); XVI Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Мембраны-2019» (г. Сочи, Россия, 2019 г.); 6th MEMTEK International Symposium on Membrane Technologies and Applications (г. Стамбул, Турция, 2019 г.); VI Республиканской научно-технической конференции молодых ученых, посвященной памяти члена-корреспондента НАН Беларуси С.С. Песецкого, «Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования» (г. Гомель, Беларусь, 2020 г.); Международной конференции «Ионный транспорт в органических и неорганических мембранах» (г. Сочи, Россия, 2021 г.); XVIII Международной научной конференции молодых ученых «Молодежь в науке — 2.0'21» (г. Минск, Беларусь, 2021 г.); Международной конференции 'Euromembrane-2021' (г. Копенгаген, Дания, 2021 г.); Международной научно-технической конференции «Полимерные композиты и трибология» (ПОЛИКОМТРИБ-2022) (г. Гомель, Беларусь, 2022 г.); XVII Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Мембраны-2022» (Тульская обл., Россия, 2022 г.).

Результаты диссертационного исследования использованы в Институте физико-органической химии НАН Беларуси при разработке композиционных мембран для дегидратации спиртов (этилового и изопропилового) в процессе первапорации; внедрены в учебный процесс (при подготовке курса лекций и семинарских занятий «Мембраны и мембранные технологии») на кафедре естественнонаучных дисциплин и информационных технологий ГУО «Университет Национальной академии наук Беларуси» по специальности 1-31 80 06 «Химия» высшего образования II ступени (справка о практическом использовании результатов исследования в образовательном процессе от 30 сентября 2022 г.).

Опубликование результатов диссертации. По материалам диссертации опубликованы 22 научные работы: 6 статей, из которых 5 статей, общим объемом 4,4 авторских листа, — в рецензируемых научных изданиях, включенных в перечень научных изданий Республики Беларусь для опубликования результатов диссертационных исследований; 1 статья — в сборнике материалов конференций; тезисы 16 докладов. Опубликовано 4 статьи в зарубежных рецензируемых научных журналах.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа включает перечень сокращений и условных обозначений, введение, общую характеристику работы, четыре главы, заключение, список использованных источников, список публикаций соискателя и приложение — справку о внедрении результатов исследовательской работы. Полный объем диссертационной работы составляют 169 с., в том числе 51 рисунок (на 21 с.), 21 таблиц (на 9 с.). Список использованных источников (245 наименований) и список публикаций соискателя (22 наименования) занимают 25 с.

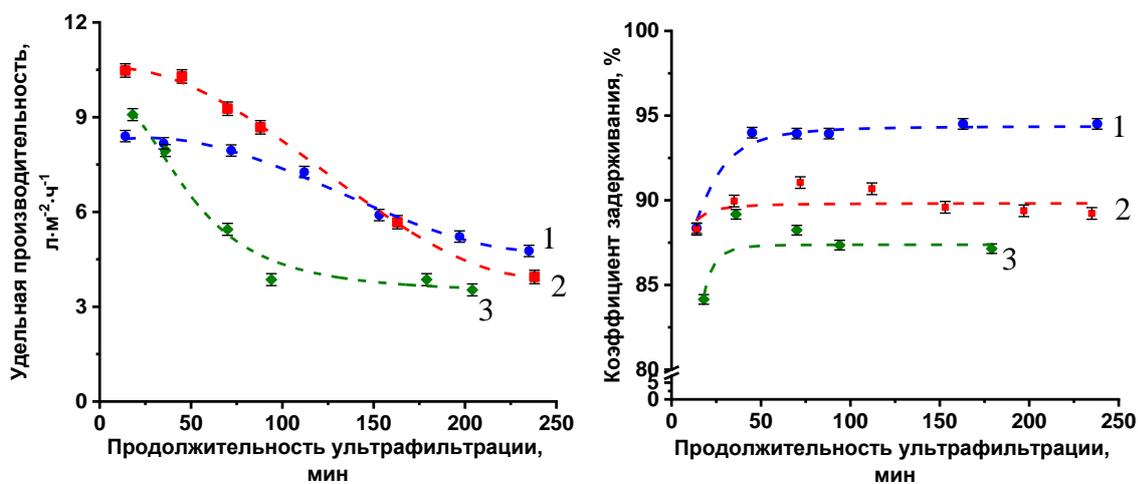
ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

В **первой главе** рассмотрен процесс первапорации для разделения жидких сред, в частности для разделения водно-спиртовых смесей. Описаны основные подходы к получению КМ для различных методов разделения. Акцентировано внимание на динамическом методе их получения. Литературный обзор показал, что динамический метод, при котором селективный слой наносится в тупиковом режиме (режиме без перемешивания) практически не использовался ранее для получения КМ для первапорации. Выявлено, что интерес представляют исследования, направленные на улучшение транспортных характеристик КМ для первапорации за счет модификации селективного слоя путем введения добавок неорганических наночастиц и частиц металл-органического каркасного полимера.

Во **второй главе** описаны характеристики материалов и реагентов, использованных в работе, методики получения гидрозолей и их дисперсий в водном растворе ПВС, а также дисперсий металл-органического каркасного полимера на основе 1,3,5-бензолтрикарбоксилата железа в водном растворе СХ. Представлены методики получения композиционных и нанокомпозитных мембран для первапорации. Структуру и свойства мембран исследовали методами сканирующей электронной (СЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ), ИК-спектроскопии, а также определяли краевой угол смачивания по воде. Транспортные свойства композиционных и нанокомпозитных мембран изучали при разделении водно-спиртовых смесей в процессе первапорации.

Третья глава посвящена получению КМ с селективным слоем на основе ПВС на поверхности мембраны-подложки из полиакрилонитрила (ПАН) в динамическом режиме и изучению их структуры и транспортных свойств при разделении смеси 90 мас. % этанола — 10 мас. % воды в процессе первапорации. Для определения оптимальных условий получения динамических КМ было проведено исследование закономерностей формирования гель-слоя на поверхности мембран с различным номинальным молекулярно-массовым пределом отсечения (НММПО) (10, 20, 100 кДа, марок ПАН-10, ПАН-20 и ПАН-100 соответственно) при ультрафильтрации растворов ПВС в двух режимах: с перемешиванием и в тупик.

Установлено, что хотя мембрана ПАН-10 характеризуется минимальным значением НММПО и максимальным коэффициентом задерживания по ПВС, время выхода удельной производительности на стационарный режим для более крупнопористой мембраны ПАН-100 меньше (рисунок 1). Это обусловлено модификацией пористой структуры мембран и формированием гель-слоя ПВС. С течением времени, значения как удельной производительности, так и коэффициента задерживания выходят на плато, что свидетельствует о формировании устойчивого гель-слоя [3].



1 – ПАН-10; 2 – ПАН-20; 3 – ПАН-100

Рисунок 1 — Зависимость удельной производительности (а) и коэффициента задерживания (б) мембран ПАН-10, ПАН-20, ПАН-100 от продолжительности ультрафильтрации 0,5 мас. % раствора ПВС в режиме ультрафильтрации с перемешиванием

Критерием выбора оптимальной мембраны-подложки предложено использовать минимальное время, необходимое для нанесения селективного слоя т.е. выход на плато удельной производительности (J) и коэффициента задерживания (R) ПАН-мембран при ультрафильтрации 0,5 мас. % водного раствора ПВС. Исходя из полученных результатов, для

дальнейших экспериментов использована крупнопористая мембрана ПАН-100.

Кинетические зависимости удельной производительности мембраны ПАН-100 по растворам ПВС различной концентрации (0,005–2,0 мас. %) в двух режимах (ультрафильтрация с перемешиванием и тупиковый режим) от продолжительности фильтрации приведены на рисунке 2. Установлено, что время выхода мембраны на режим при ультрафильтрации в тупик водных растворов ПВС в 1,5–3 раза меньше по сравнению с режимом ультрафильтрации с перемешиванием для всех исследованных концентраций полимера (рисунок 2а,б). В случае ультрафильтрации с перемешиванием зависимость R по ПВС от времени фильтрации носит экстремальный характер с максимумом в случае 0,5–1,0 мас. % растворов ПВС (81–89 %) (рисунок 2в). В режиме тупиковой ультрафильтрации R по ПВС монотонно возрастает с ростом концентрации полимера в растворе, выходя на плато при 1,0 мас. % ($R = 91$ %) (рисунок 2г) [3].

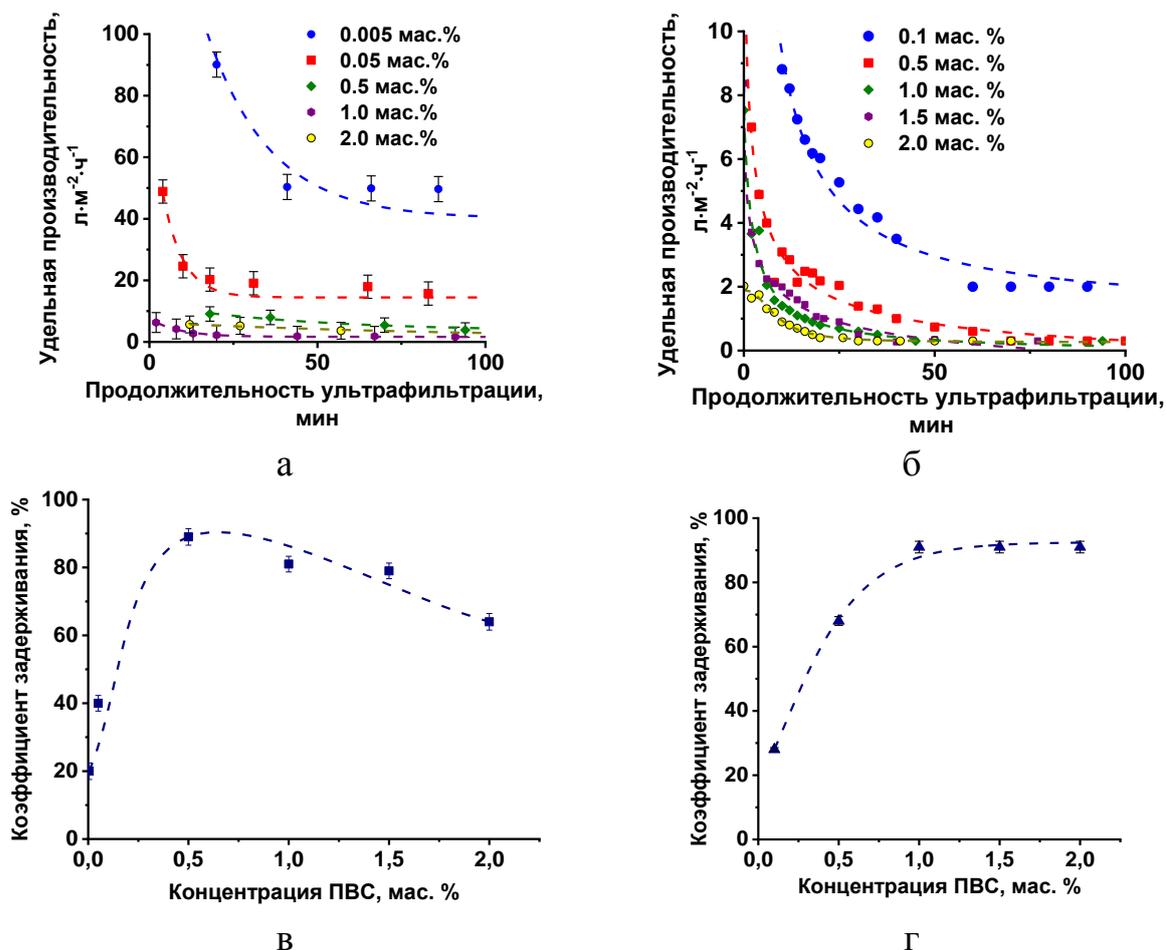
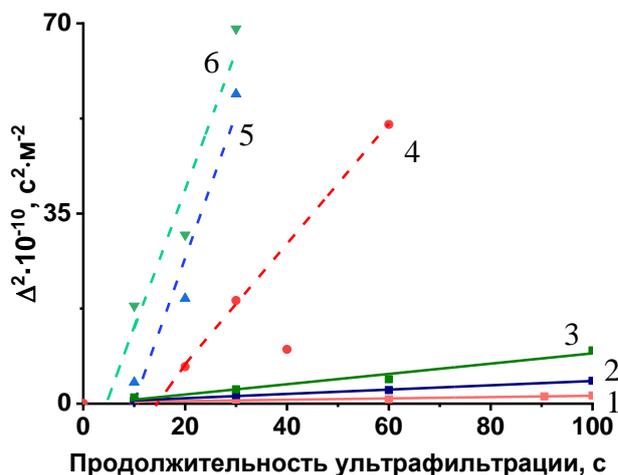


Рисунок 2 — Зависимость удельной производительности (а,б) и коэффициента задерживания (в,г) мембраны ПАН-100 от продолжительности фильтрации водных растворов ПВС различной концентрации (мас. %) в режиме ультрафильтрации с перемешиванием (а, в) и в тупик (б, г)

Анализ зависимостей удельной производительности мембран от продолжительности фильтрации в характеристических координатах ($\Delta J^2 = 1/J^2 - 1/J_0^2 = Kt$, где J — удельная производительность по разделяемому раствору, $\text{л}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$; J_0 — удельная производительность чистого растворителя, $\text{л}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$; рисунок 3) показал, что в обоих случаях зависимости линейны, что свидетельствует о механизме образования осадка (гель-слоя) ПВС на поверхности мембраны, однако наблюдаются отличия на начальном участке и наклоне кривых. В случае



1,4 — 0,5 мас. % ПВС; 2,5 — 1,0 мас. % ПВС;
3,6 — 2,0 мас. % ПВС

Рисунок 3 — Зависимость производительности мембраны ПАН-100 при фильтрации водных растворов ПВС различной концентрации в режиме ультрафильтрации с перемешиванием (1-3) и в тупиковом режиме (4-6) от времени в характеристических координатах

режима с перемешиванием наблюдается незначительное отклонение прямой от начала координат, что свидетельствует о механизме адсорбции растворенных частиц в порах мембраны с последующим образованием осадка независимо от концентрации растворов ПВС. При тупиковом режиме ультрафильтрации механизм формирования осадка наблюдается только при фильтрации очень разбавленного (0,005 мас. %) раствора, а при увеличении концентрации ПВС до 0,5 мас. % и выше реализуется

механизм концентрационной поляризации с последующим формированием гель-слоя, причем формирование гель-слоя происходит существенно быстрее, чем в случае режима ультрафильтрации с перемешиванием. На основании этого для получения КМ был выбран режим тупиковой ультрафильтрации и определен оптимальный диапазон концентраций ПВС в растворе (0,5–2,0 мас. %). Далее получены три серии КМ ПВС/ПАН — К-0,5, К-1,0 и К-2,0 — с использованием растворов ПВС с концентрациями 0,5, 1,0 и 2,0 мас. % соответственно. Установлено, что увеличение концентрации полимера в растворе и продолжительности нанесения селективного слоя приводит к повышению его толщины от 2 мкм (0,5 мас. % ПВС, 5 мин) до 22 мкм (2,0 мас. % ПВС, 40 мин) (рисунок 4) [3, 6-10].

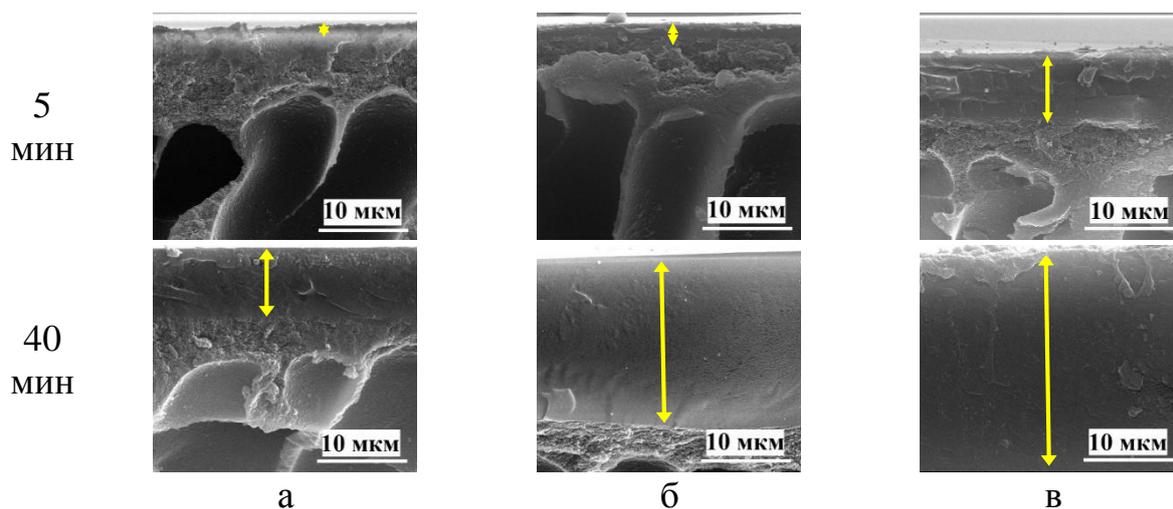


Рисунок 4 — СЭМ-микрофотографии поперечных сколов КМ:

а — 0,5 мас. %; б — 1,0 мас. %; в — 2,0 мас. %

Увеличение толщины селективного слоя приводит к снижению общей удельной производительности КМ при разделении смеси 90 мас. % этанола — 10 мас. % воды в процессе первапорации (рисунок 5). Так, удельная производительность мембраны, полученной при фильтрации 0,5 мас. % раствора ПВС в течение 5 мин, составила $244 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$, для КМ, полученной при фильтрации 1,0 мас. % ПВС 10 мин, — $107 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$, для КМ, полученной при фильтрации 2,0 мас. % ПВС 30 мин, — $9 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$. Установлено, что коэффициент разделения проходит через максимум для всех исследованных концентраций полимера. При этом максимальное значение коэффициента разделения ($\beta = 355$) зафиксировано для КМ, полученной фильтрацией 1,0 мас. % ПВС в течение 20 мин. Однако наибольшей эффективностью, т.е. максимальным значением нормированного по толщине индекса

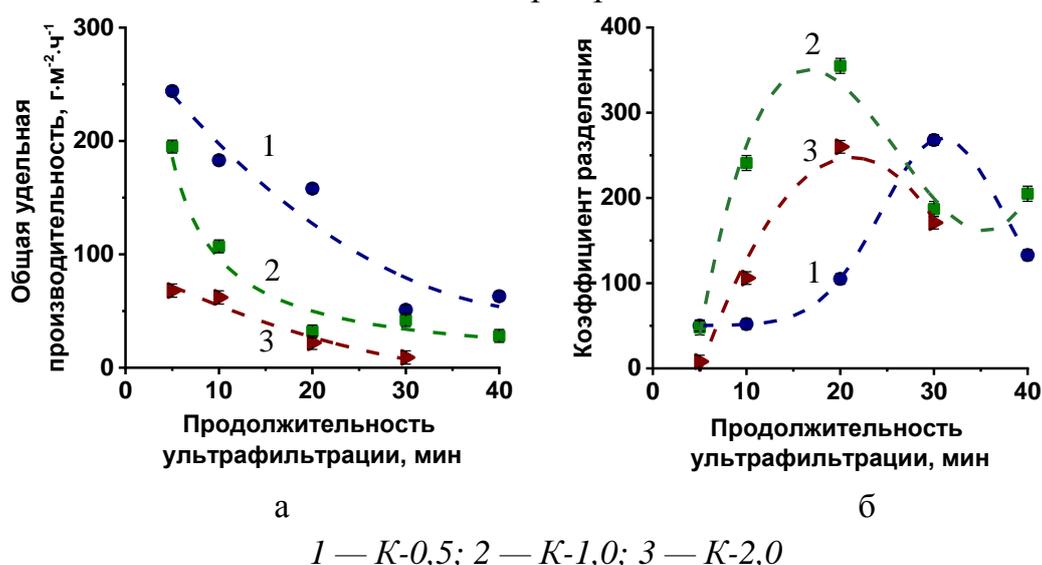


Рисунок 5 — Зависимость общей удельной производительности (а) и коэффициента разделения (б) КМ в процессе первапорации от продолжительности нанесения селективного слоя

эффективности первапорационного разделения $PSI_N = 128 \text{ кг} \cdot \text{мкм} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$, в процессе разделения смеси этанол — вода в процессе первапорации обладает мембрана, полученная при фильтрации 1,0 мас. % в течение 10 мин [3, 11–12, 19].

Исследовано влияние трансмембранного давления (ТМД) (от 0,1 до 0,8 МПа) при формировании селективного слоя КМ на их структуру и транспортные свойства в процессе первапорации [1, 3, 6–9, 11–12]. Согласно СЭМ-микрофотографиям с увеличением ТМД толщина селективного слоя возрастает с 3 мкм при 0,1 МПа до 12 мкм при 0,8 МПа, что является результатом интенсификации процесса концентрационной поляризации. Установлено, что удельная производительность КМ данной серии проходит через максимум при ТМД равном 0,3 МПа и равна $106 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$, в то время как удельная производительность КМ, полученных при иных значениях ТМД находится в диапазоне $34\text{--}59 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$. Установлено, что при нанесении селективного слоя ПВС при ТМД более 0,3 МПа полимерная матрица мембраны ПАН-100 уплотняется, а при последующем снятии давления релаксирует, что, по-видимому, приводит к деформации селективного слоя и образованию микродефектов, влияющих на транспортные свойства КМ [1, 3].

Таким образом, разработан новый метод получения КМ для первапорации на основе ПВС и установлены оптимальные условия его реализации: мембрана-подложка с НММПО 100 кДа; концентрация растворов ПВС в диапазоне 0,5–2,0 мас. %; тупиковый режим ультрафильтрации продолжительностью 10 мин при ТМД 0,3 МПа. Установленные закономерности были использованы для получения нанокompозитных мембран для первапорации.

Перспективным методом улучшения транспортных характеристик КМ в процессе первапорации является введение в селективный слой добавок наночастиц и частиц металл-органических каркасных полимеров. В **четвертой главе** отражены подходы к модификации селективного слоя КМ путем введения наночастиц SiO_2 и $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, а также частиц Fe-ВТС.

Исследована структура и транспортные свойства КМ, селективный слой которых модифицирован наночастицами SiO_2 и $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ с концентрацией от 5 до 25 мас. % от массы полимера в растворе, используемом для нанесения. Установлено, что повышение содержания наночастиц в растворе ПВС приводит к увеличению толщины селективного слоя (рисунок 6), вследствие повышения вязкости растворов.

Установлено, что в случае модификации наночастицами SiO_2 краевой угол смачивания мембран снизился с $80 \pm 2^\circ$ для ПВС/ПАН мембраны до 69° для мембраны ПВС—20 мас.% SiO_2 /ПАН [2], а в случае модификации

наночастицами $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ — до 58° для мембраны $\text{PVC}—25 \text{ мас. \% } \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2/\text{ПАН}$ [5].

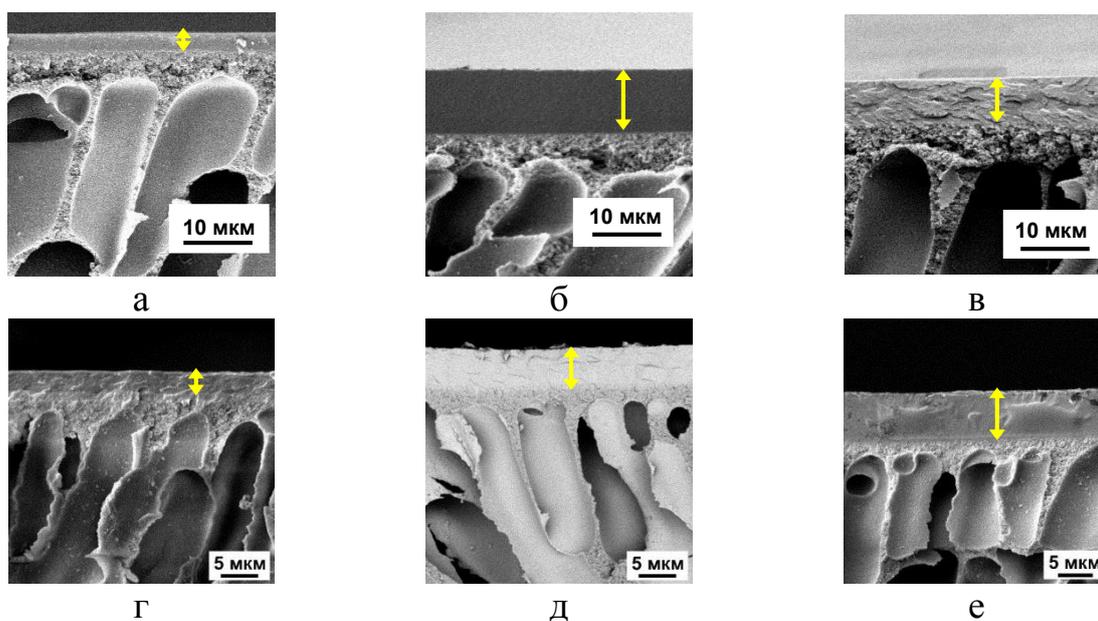


Рисунок 6 — СЭМ-микрофотографии селективного слоя нанокomпозитных $\text{PVC}—\text{SiO}_2/\text{ПАН}$ (а,б,в) и $\text{PVC}—\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2/\text{ПАН}$ (г,д,е) мембран: а — 0; б — 10; в — 25 мас. % SiO_2 ; г — 0; д — 10; е — 25 мас. % $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$

Транспортные свойства нанокomпозитных мембран изучали в процессе первапорации при разделении смесей этанол — вода. Из рисунка 7а видно, что введение наночастиц SiO_2 приводит к снижению общей удельной производительности нанокomпозитных мембран от $126 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ для $\text{PVC}/\text{ПАН}$ до $44 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ для $\text{PVC}—20 \text{ мас. \% } \text{SiO}_2/\text{ПАН}$, но значительно повышает содержание воды в пермеате от 40 до 86–89 мас. % [2, 13, 15]. Установлено, что общая удельная производительность нанокomпозитных мембран $\text{PVC}—\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2/\text{ПАН}$ также снижается в процессе первапорации с

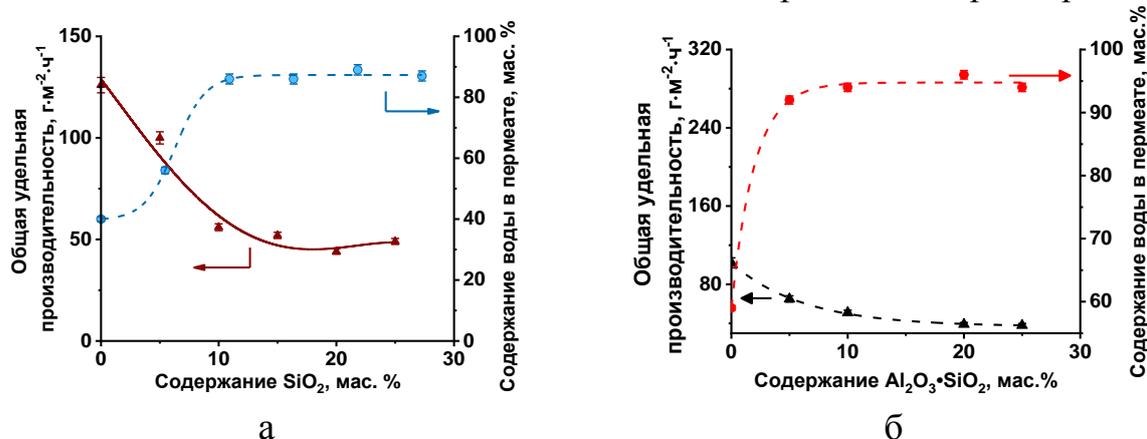


Рисунок 7 — Общая удельная производительность и содержание воды в пермеате нанокomпозитных мембран при разделении смеси 90 мас. % этанола — 10 мас. % воды: а — $\text{PVC}—\text{SiO}_2/\text{ПАН}$; б — $\text{PVC}—\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2/\text{ПАН}$

увеличением содержания наночастиц алюмосиликата в селективном слое с 0 до 25 мас. % (рисунок 7б) с 102 до 38 $\text{г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$, а содержание воды в пермеате значительно повышается с 59 до 92–96 мас. %. Более низкие значения общей удельной производительности в случае мембран ПВС— $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ /ПАН обусловлены, вероятно, образованием более сшитой структуры селективного слоя за счет формирования донорно-акцепторных связей между наночастицами алюмосиликата и гидроксильными группами ПВС [5, 14, 16].

Снижение общей удельной производительности нанокompозитных мембран является результатом увеличения толщины селективного слоя, а также введения гидрофильных частиц, вследствие чего значительно уменьшается удельная производительность по этанолу. Это приводит к повышению селективности нанокompозитных мембран. Установлено, что введение наночастиц SiO_2 и $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ обеспечивает более высокую устойчивость мембраны к набуханию в разделяемой водно-спиртовой смеси, что связано с дополнительным «сшиванием» селективного слоя посредством образования водородных и донорно-акцепторных связей [2, 5, 13–16, 20–21]. Модификация селективного слоя мембран ПВС/ПАН с помощью наночастиц $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ приводит к улучшению транспортных свойств нанокompозитных мембран в большей степени по сравнению с модификацией мембран наночастицами SiO_2 .

Предложен новый метод получения нанокompозитных мембран на основе СХ для первапорации, заключающийся в диспергировании Fe-ВТС в водном растворе СХ в присутствии динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты и последующим формированием селективного слоя в режиме тупиковой ультрафильтрации.

Установлено, что увеличение концентрации частиц Fe-ВТС в растворе СХ, используемого для формирования селективного слоя, приводит к увеличению толщины селективного слоя за счет повышения вязкости растворов от 0,44 мкм для мембраны СХ/ПАН до 4,65 мкм для мембраны СХ—40 мас. % Fe-ВТС/ПАН. Кроме того, повышается шероховатость поверхности от $R_a = 3,44$ нм и $R_q = 5,07$ нм (СХ/ПАН) до $R_a = 10,39$ нм и $R_q = 14,88$ нм (СХ—40 мас. % Fe-ВТС/ПАН), при этом краевой угол смачивания по воде немного увеличивается (от 30 до 41°) из-за наличия в селективном слое гидрофобных фрагментов частиц Fe-ВТС [4].

Транспортные свойства разработанных мембран изучали при разделении смеси изопропанол — вода (12–30 мас. % воды в смеси) (рисунок 8). Установлено, что увеличение содержания воды в разделяемой смеси с 12 до 30 мас. % приводит к повышению общей удельной производительности как немодифицированной мембраны СХ/ПАН (от 51 до 203 $\text{г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$), так и нанокompозитных мембран СХ—Fe-ВТС/ПАН (от 99 до

499 $\text{г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$ для мембраны СХ—40 мас. % Fe-ВТС/ПАН) (рисунок 8а) вследствие набухания селективного слоя. Общая удельная производительность нанокompозитных мембран при введении частиц Fe-ВТС от 5 до 40 мас. % увеличилась от 51 до 95–99 $\text{г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$ для композиционной и нанокompозитных мембран соответственно (при содержании 12 мас. % воды в разделяемой смеси). Содержание воды в пермеате монотонно повышается с увеличением концентрации Fe-ВТС в селективном слое при дегидратации изопропанола (от 99 до 99,99 мас. % для смеси 88 мас. % изопропанола — 12 мас. % воды) (рисунок 8б). Установлено, что мембрана СХ—40 мас. % Fe-ВТС/ПАН характеризуется максимальной селективностью (содержание воды в пермеате составило 99,99 мас. %) среди разработанных нанокompозитных мембран даже при дегидратации изопропанола при содержании воды в смеси до 30 мас. % (рисунок 8б). Это обусловлено аморфно-кристаллической структурой Fe-ВТС и наличием в ней пор определенного размера [4, 17–18, 22].

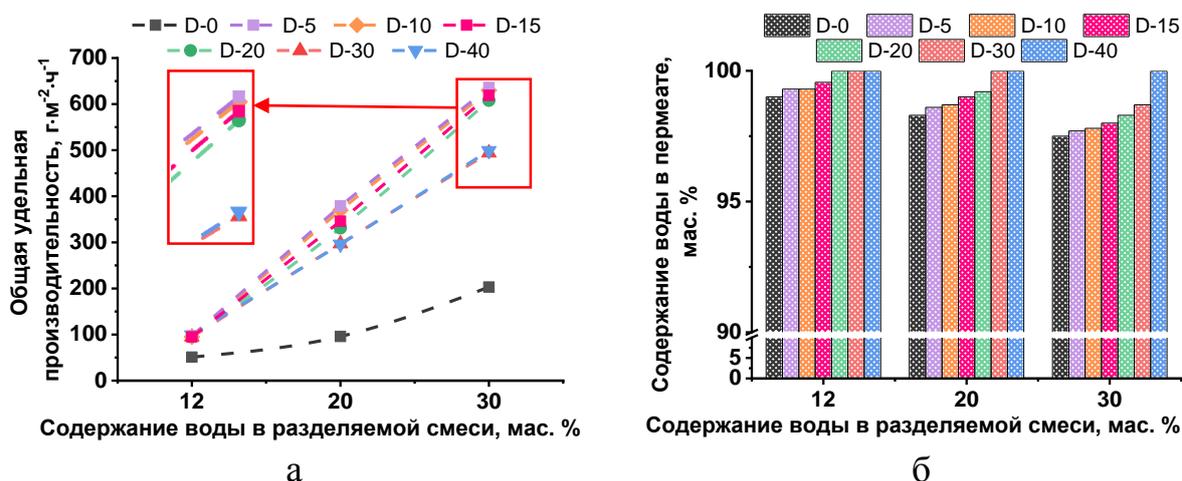


Рисунок 8 — Зависимость общей удельной производительности (а) и содержания воды в пермеате (б) нанокompозитных мембран с различной концентрацией Fe-ВТС в селективном слое на основе СХ от содержания воды в разделяемой смеси

Таким образом, модификация селективного слоя частицами Fe-ВТС приводит к увеличению как удельной производительности, так и селективности при разделении смеси изопропанол — вода в процессе перапарации и получению нанокompозитных мембран со значительно более высоким коэффициентом разделения ($\beta = 73\ 326$) по сравнению с другими мембранами на основе хитозана, используемыми для дегидратации изопропанола в процессе перапарации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертационной работы

1. На основании анализа кинетики ультрафильтрации растворов ПВС на мембранах из полиакрилонитрила с различным НММПО показано, что увеличение НММПО мембраны-подложки с 10 до 100 кДа приводит к уменьшению времени формирования устойчивого гель-слоя ПВС более чем в 2 раза из-за интенсификации процесса концентрационной поляризации. Представление зависимости поток—время в характеристических координатах показало, что в режиме ультрафильтрации с перемешиванием реализуется механизм адсорбции растворенных частиц в порах мембраны с последующим образованием осадка, а для тупикового режима ультрафильтрации характерен механизм предгелевой поляризации с последующим формированием гель-слоя. На основании полученных данных определены следующие оптимальные условия получения композиционных мембран в динамическом режиме: пористая мембрана-подложка на основе полиакрилонитрила с НММПО 100 кДа, тупиковый режим ультрафильтрации, диапазон концентраций растворов ПВС 0,5–2,0 мас. % [1, 3, 6–12, 19].

2. Установлено, что увеличение концентрации ПВС и продолжительности нанесения селективного слоя приводит к уменьшению общей удельной производительности композиционных мембран в процессе первапорации смеси этанол — вода 90/10 с $244 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ (при концентрации 0,5 мас. % ПВС, продолжительности фильтрации 5 мин) до $9 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ (при концентрации 2,0 мас. % ПВС, продолжительности фильтрации 30 мин) из-за увеличения толщины селективного слоя. Зависимость коэффициента разделения от продолжительности формирования селективного слоя на основе ПВС для всех исследованных концентраций полимера проходит через максимум, который определяется продолжительностью формирования устойчивого гель-слоя. Установлено, что повышение давления при ультрафильтрации растворов ПВС приводит к увеличению толщины селективного слоя композиционных мембран; при этом удельная производительность и содержание воды в пермеате в процессе первапорации смеси этанол — вода 90/10 изменяются экстремально с максимумом при 0,3 МПа, что обусловлено процессами уплотнения полимерной матрицы-подложки под действием трансмембранного давления и ее релаксации после снятия давления. На основании выявленных закономерностей разработан новый метод получения композиционных мембран для первапорации в динамическом режиме и определены следующие оптимальные условия нанесения селективного слоя: концентрация ПВС в водном растворе — 1,0 мас. %, продолжительность нанесения селективного слоя — 10 мин,

ТМД — 0,3 МПа, концентрация ГА в растворе — 0,06 мас. %, концентрация соляной кислоты — 0,5 мас. % [1, 3, 7, 9–12].

3. Выявлено влияние концентрации наночастиц SiO_2 в селективном слое из ПВС на структуру и транспортные свойства нанокомпозитных мембран при разделении смесей этанол — вода различного состава в процессе первапорации. Показано, что при увеличении содержания наночастиц SiO_2 с 5 до 25 мас. % по отношению к ПВС общая удельная производительность нанокомпозитных мембран снижается с 100 до 49 $\text{г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$ (в 2,04 раза), что является следствием повышения толщины селективного слоя (с 3 до 6 мкм). Установлено увеличение селективности мембран по отношению к воде (от 40 до 89 мас. % воды в пермеате при увеличении содержания наночастиц SiO_2 в селективном слое от 0 и 20 мас. % соответственно), обусловленное гидрофилизацией селективного слоя, которое приводит к резкому уменьшению потока этанола. Устойчивость транспортных свойств нанокомпозитных мембран при увеличении содержания воды в разделяемой смеси повышается при увеличении содержания наночастиц SiO_2 в селективном слое из-за дополнительного сшивания за счет образования водородных связей [2, 13, 15].

4. Предложен новый способ объемной модификации селективного слоя ПВС наночастицами $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ в режиме тупиковой ультрафильтрации, позволивший повысить селективность и устойчивость мембран к набуханию при разделении различных по составу смесей этанол — вода методом первапорации. Установлено, что введение наночастиц $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ в раствор ПВС при формировании селективного слоя приводит к снижению общей удельной производительности нанокомпозитных мембран — от 102 $\text{г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$ для исходной КМ до 38 $\text{г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$ для нанокомпозитной мембраны с 25 мас. % $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ — при разделении смеси 90 мас. % этанола — 10 мас. % воды из-за увеличения толщины селективного слоя. Показано, что содержание воды в пермеате при этом повышается от 59 до 96 мас. %. Выявлено, что индекс эффективности первапорационного разделения в 5,5 раз выше для нанокомпозитной мембраны с 10 мас. % $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ (7,2 $\text{кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$) по сравнению с немодифицированной мембраной (1,3 $\text{кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$) [5, 14, 16, 20–21].

5. Предложен новый метод получения нанокомпозитных мембран на основе сукцината хитозана для первапорации, заключающийся в диспергировании металл-органического каркасного полимера Fe-ВТС в водном растворе сукцината хитозана в присутствии динатриевой соли этилендиамина тетрауксусной кислоты с последующим формированием селективного слоя в режиме тупиковой ультрафильтрации. Установлено, что модификация селективного слоя из сукцината хитозана введением 40 мас. % Fe-ВТС в селективный слой приводит к увеличению общей удельной

производительности КМ с 51 до 99 г·м⁻²·ч⁻¹ при разделении смеси 88 мас. % изопропанола — 12 мас. % воды и с 203 до 499 г·м⁻²·ч⁻¹ при разделении смеси 70 мас. % изопропанола — 30 мас. % воды. Выявлено увеличение селективности по воде (до 99,99 мас. % воды в пермеате) для мембран с 20, 30 и 40 мас. % Fe-ВТС при дегидратации смеси 88 мас. % изопропанола — 12 мас. % воды методом первапорации. Достигнуты крайне высокие значения индексов эффективности первапорационного разделения для мембран с 20, 30 и 40 мас. % Fe-ВТС — 6 966, 6 966 и 7 259 кг·м⁻²·ч⁻¹ соответственно — при разделении смеси 88 мас. % изопропанола — 12 мас. % воды в процессе первапорации. Установлено, что разработанные мембраны, как КМ, так и нанокompозитная мембрана с 40 мас. % Fe-ВТС, характеризуются высокой устойчивостью к набуханию в компонентах разделяемой смеси, что подтверждается незначительными изменениями значений общей удельной производительности — 51–55 и 97–100 г·м⁻²·ч⁻¹ соответственно — и содержания воды в пермеате — 98,2–99,0 и 99,92–99,99 мас. % соответственно — при увеличении воды в разделяемой смеси с 12 мас. % до 30 мас. % [4, 17–18, 22].

Рекомендации по практическому использованию результатов

Полученные закономерности формирования селективных слоев в режиме ультрафильтрации на поверхности пористой мембраны-подложки и установленная взаимосвязь между условиями формирования селективных слоев в динамическом режиме и структурой и транспортными свойствами композиционных мембран могут использоваться для разработки композиционных мембран для первапорации и газоразделения.

Разработанные композиционные и нанокompозитные мембраны могут быть использованы для разделения промышленно значимых жидких смесей в процессе первапорации (дегидратации спиртов и органических растворителей), в нефтеперерабатывающей, химической, фармацевтической и пищевой отраслях промышленности.

Результаты исследований были внедрены в курсе лекций по дисциплине «Мембраны и мембранные технологии» по специальности 1-31 80 06 «Химия» для студентов магистратуры Государственного учреждения образования «Университет Национальной академии наук Беларуси».

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ

Статьи:

1. Влияние давления при формировании селективного слоя на структуру и свойства динамических композиционных мембран для первапорации / Е.С. Бурть, Т.В. Плиско, А.В. Бильдюкевич, Г. Ли, И. Куява, М.В. Шишонок, В. Куявский // Доклады НАН Беларуси. – 2021. – Т. 65, № 4. – С. 431–438.

2. Получение и изучение динамических нанокompозитных мембран ПВС—SiO₂/ПАН для дегидратации этанола методом первапорации / Е.С. Бурть, Т.В. Плиско, В.Г. Прозорович, Г.Б. Мельникова, А.И. Иванец, А.В. Бильдюкевич // Мембраны и мембранные технологии. – 2022. – Т. 12, № 2. – С. 116–126.

Development and Study of PVA—SiO₂/poly(AN-co-MA) Dynamic Nanocomposite Membranes for Ethanol Dehydration via Pervaporation / K.S. Burts, T.V. Plisko, V.G. Prozorovich, G.B. Melnikova, A.I. Ivanets, A.V. Bilydukevich // Membr. Membr. Technol. – 2022. – Vol. 4, № 2. – P. 101–110.

3. Development of dynamic PVA/PAN membranes for pervaporation: correlation between kinetics of gel layer formation, preparation conditions, and separation performance / K.S. Burts, T.V. Plisko, A.V. Bilydukevich, G. Li, J. Kujawa, W. Kujawski // Chem. Eng. Res. Des. – 2022. – V. 182. – P. 544–557.

4. Novel Thin Film Nanocomposite Membranes Based on Chitosan Succinate Modified with Fe-BTC for Enhanced Pervaporation Dehydration of Isopropanol / K. Burts, T. Plisko, M. Dmitrenko, A. Zolotarev, A. Kuzminova, A. Bilydukevich, S. Ermakov, A. Penkova // Membranes. – 2022. – Vol. 12, № 7. – P. 653.

5. Modification of Thin Film Composite PVA/PAN Membranes for Pervaporation Using Aluminosilicate Nanoparticles / K.S. Burts, T.V. Plisko, V.G. Prozorovich, G.B. Melnikova, A.I. Ivanets, A.V. Bilydukevich // Int. J. Mol. Sci. – 2022. – Vol. 23, № 13. – P. 7215.

Материалы конференций и тезисы докладов:

6. Бурть, Е.С. Получение композиционных мембран для первапорации методом формирования селективного слоя в динамическом режиме / Е.С. Бурть, Т.В. Плиско // Молодежь в науке — 2017: сб. матер. XIV Междунар. науч. конф., Минск, 30 октября – 2 ноября 2017 г. В 2 ч. / Нац. акад. наук Беларуси; редкол.: В.Г. Гусаков (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2018. – Ч. 2. – С. 314–323.

7. Formation of thin film composite membranes for pervaporation via dynamic technique / K. Burts, T. Plisko, A. Bilydukevich, J. Kujawa, G. Li, W. Kujawski // Workshop of Students' Presentations 2018 'Membranes and Membrane Processes': book of abstracts, Česká Lípa, October 24, 2018 / Czech Membrane Platform. – Česká Lípa, 2018. – P. 19–20.

8. Влияние условий нанесения селективного слоя в динамическом режиме на структуру и свойства композиционных мембран для первапорации / Е.С. Бурть, Т.В. Плиско, А.В. Бильдюкевич, В. Куявский // Молодежь в науке – 2.0'18: тез. докл. XV междунар. науч. конф., Минск, 29 октября – 1 ноября 2018 г. / Нац. акад. наук Беларуси; редкол.: В.Г. Гусаков (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2018. – С. 192.

9. Development of Thin Film Composite PVA/PAN Membranes for Pervaporation via Controlled Fouling Technique / T. Plisko, A. Bilydukevich, K. Burts, J. Kujawa, G. Li, W. Kujawski // 6th International Conference of Pervaporation, Vapor Permeation, Gas Separation and Membrane Distillation: programme booklet, Torun, May 14-17, 2019 / Nicolaus Copernicus University in Toruń; W. Kujawski, E. Rynkowska (resp. ed.). – Torun, 2019. – P. 43–44.

10. Получение композиционных мембран для первапорации методом формирования селективного слоя в динамическом режиме / Т.В. Плиско, Е.С. Бурть, А.В. Бильдюкевич, Г. Ли, И. Куява, В. Куявский // Мембраны-2019: тез. докл. XVI Всерос. науч. конф. (с международным участием), Сочи, 21-25 октября 2019 г. / ИНХС РАН; редкол.: А.Б. Ярославцев [и др.]. – Сочи, 2019. – С. 259–261.

11. Влияние условий формирования селективного слоя на транспортные свойства композиционных мембран для первапорации / Е.С. Бурть, Т.В. Плиско, А.В. Бильдюкевич, Г. Ли, И. Куява, В. Куявский // Мембраны-2019: тез. докл. XVI Всерос. науч. конф. (с международным участием), Сочи, 21-25 октября 2019 г. / ИНХС РАН; редкол.: А.Б. Ярославцев [и др.]. – Сочи, 2019. – С. 275–277.

12. Preparation of composite membranes for pervaporation via dynamic technique / T. Plisko, A. Bilydukevich, K. Burts, G. Li, J. Kujawa, W. Kujawski // 6th MEMTEK International Symposium on Membr. Technol. and Applic.: proceedings book, Istanbul, November 18-20, 2019 / National Research Center on Membrane Technologies; I. Koyuncu (resp. ed.). – Istanbul, 2019. – P. 240–241.

13. Получение, изучение и применение тонкопленочных нанокompозитных мембран ПАН/ПВС-SiO₂ для дегидратации спиртов в процессе первапорации / Е.С. Бурть, Т.В. Плиско, А.В. Бильдюкевич, В.Г. Прозорович, А.И. Иванец // Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования: матер. VI Республиканской науч.-тех. конф., посв. памяти чл.-корр. НАН Беларуси С.С. Песецкого, Гомель, 9–11 ноября 2020 г. / ИММС НАН Беларуси; ред. кол.: И.Н. Ковалева (отв. ред.) [и др.]. – Гомель, 2020. – С. 22–24.

14. Модификация селективного слоя композиционных мембран для первапорации наночастицами алюмосиликата / Е.С. Бурть, Т.В. Плиско, А.В. Бильдюкевич, В.Г. Прозорович, А.И. Иванец // Новые функциональные

материалы, современные технологии и методы исследования: матер. VI Республиканской науч.-тех. конф., посв. памяти чл.-корр. НАН Беларуси С.С. Песецкого, Гомель, 9–11 ноября 2020 г. / ИММС НАН Беларуси; ред. кол.: И.Н. Ковалева (отв. ред.) [и др.]. – Гомель, 2020. – С. 20–22.

15. Development and study of PVA-SiO₂/PAN nanocomposite membranes for ethanol dehydration by pervaporation / K. Burts, T. Plisko, V. Prozorovich, A. Ivanets, G. Melnikova, A. Bilydukevich // International conference “Ion transport in Organic and Inorganic Membranes”: book of abstracts, Sochi, September 20-25, 2021 / Kuban State University; A.V. Yaroslavtcev (resp. ed.). – Krasnodar, 2021. – P. 61–63.

16. Dynamic composite membranes for pervaporation modified by aluminosilicate nanoparticles / K. Burts, T. Plisko, V. Prozorovich, A. Ivanets, A. Bilydukevich // International conference “Ion transport in Organic and Inorganic Membranes”: book of abstracts, Sochi, September 20-25, 2021 / Kuban State University; A.V. Yaroslavtcev (resp. ed.). – Krasnodar, 2021. – P. 58–60.

17. Влияние концентрации металл-органического координационного полимера Fe-ВТС на структуру и свойства нанокompозитных мембран на основе сукцината хитозана для первапорации / Е.С. Бурть, Т.В. Плиско, А.А. Золотарев, М.Е. Дмитренко, А.В. Пенькова, А.В. Бильдюкевич // Молодежь в науке – 2.0'21: тез. докл. XVIII Междунар. науч. конф., Минск, 27–30 сентября 2021 г. / Нац. акад. наук Беларуси; редкол.: В. Г. Гусаков (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2021. – С. 352–355.

18. Development and investigation of novel chitosan succinate composite membranes modified with Fe-ВТС for pervaporation of isopropanol / K. Burts, T. Plisko, A. Zolotarev, A. Bilydukevich, A. Kuzminova, M. Dmitrenko, A. Penkova // Euromembrane: book of abstract, Copenhagen, November 28 –December 2, 2021 / Lund University; F. Lipnizki (resp. ed.). – Lund, 2021. – P. 125.

19. Разработка динамических мембран ПВС/ПАН для первапорации / Е.С. Бурть, Т.В. Плиско, Г. Ли, И. Куява, В. Куявский, А.В. Бильдюкевич // ПОЛИКОМТРИБ-2022: тез. докл. междунар. науч.-тех. конф., Гомель, 28–30 июня 2022 г. / ИММС НАН Беларуси; ред. кол.: Н.К. Мышкин (отв. ред.) [и др.]. – Гомель, 2022. – С. 18.

20. Разработка новых динамических нанокompозитных ПВС-Al₂O₃-SiO₂/ПАН мембран для дегидратации этанола / Е.С. Бурть, Т.В. Плиско, В.Г. Прозорович, А.И. Иванец, А.В. Бильдюкевич // ПОЛИКОМТРИБ-2022 : тез. докл. междунар. науч.-тех. конф., Гомель, 28–30 июня 2022 г. / ИММС НАН Беларуси; ред. кол.: Н.К. Мышкин (отв. ред.) [и др.]. – Гомель, 2022. – С. 17.

21. Модификация тонкопленочных композиционных мембран для первапорации с использованием наночастиц алюмосиликата / Е.С. Бурть,

Т.В. Плиско, В.Г. Прозорович, Г.Б. Мельникова, А.И. Иванец, А.В. Бильдюкевич // Мембраны-2022: сб. тез. докл. XV Всерос. науч. конф. (с международным участием), Тульская область, 26-30 сентября 2022 г. / ИНХС РАН; редкол.: А.Б. Ярославцев (гл. ред.) [и др.]. – Москва, 2022. — С. 238–240.

22. Новые динамические нанокompозитные мембраны сукцинат хитозана-Fe-ВТС/полиакрилонитрил для дегидратации изопропанола / Е.С. Бурть, Т.В. Плиско, А.А. Золотарев, М.Е. Дмитренко, А.В. Пенькова, А.В. Бильдюкевич // Мембраны-2022: сб. тез. докл. XV Всерос. науч. конф. (с международным участием), Тульская область, 26-30 сентября 2022 г. / ИНХС РАН; редкол.: А.Б. Ярославцев (гл. ред.) [и др.]. – Москва, 2022. – С. 58–60.

РЕЗЮМЕ

Бурть Екатерина Сергеевна

Получение композиционных мембран для первапорации в динамическом режиме

Ключевые слова: первапорация, композиционная мембрана, нанокomпозитная мембрана, динамический режим, поливиниловый спирт, сукцинат хитозана, диоксид кремния, алюмосиликат, 1,3,5-бензолтрикарбоксилат железа.

Цель работы: установить закономерности формирования непористых селективных слоев на поверхности пористой мембраны-подложки в динамическом режиме и разработать на их основе методы, позволяющие получить композиционные и нанокomпозитные мембраны с улучшенными транспортными свойствами для дегидратации спиртов методом первапорации.

Методы исследования: сканирующая электронная и атомно-силовая микроскопия, ИК-спектроскопия, метод динамического светорассеяния, вискозиметрия, определение транспортных свойств ультрафильтрационных и первапорационных мембран, хроматография.

Установлены закономерности формирования гель-слоя на основе поливинилового спирта (ПВС) на поверхности пористой мембраны на основе полиакрилонитрила при различных режимах проведения ультрафильтрации водных растворов ПВС, что позволило разработать новый метод получения композиционных мембран для первапорации. Изучено влияние добавки наночастиц SiO_2 в селективный слой на основе поливинилового спирта на структуру, транспортные свойства и устойчивость динамических нанокomпозитных мембран при разделении смеси этанол — вода в процессе первапорации. Разработан способ модификации композиционных мембран, заключающийся во введении наночастиц $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ в селективный слой и позволивший повысить их селективность и устойчивость к набуханию при разделении смесей этанол — вода. Предложен новый метод получения высокопроизводительных и высокоселективных нанокomпозитных мембран для первапорации на основе сукцината хитозана и металл-органического каркасного полимера Fe-BTC в динамическом режиме.

Рекомендации по использованию и область применения: разработанные мембраны перспективны для разделения промышленно значимых жидких смесей в процессе первапорации в нефтеперерабатывающей, химической, фармацевтической и пищевой отраслях промышленности.

РЭЗІЮМЭ

Бурць Кацярына Сяргееўна

Атрыманне кампазіцыйных мембран для первапарацыі ў дынамічным рэжыме

Ключавыя словы: первапарацыя, кампазіцыйная мембрана, нанакампазітная мембрана, дынамічны рэжым, полівінілавы спірт, сукцынат хітазану, дыяксід крэмнію, алюмасілікат, 1,3,5-бензолтрыкарбаксілат жалезу.

Мэта работы: вызначыць заканамернасці фарміравання няпорыстых селектыўных слаёў на паверхні порыстай мембраны-падкладкі ў дынамічным рэжыме і распрацаваць на іх аснове метады, якія дазваляюць атрымаць кампазіцыйныя і нанакампазітныя мембраны з палепшанымі транспартнымі ўласцівасцямі для дэгідратацыі спіртоў метадам первапарацыі.

Метады даследаванняў: растравая электронная і атамна-сілавая мікраскапія, ІЧ-спектраскапія, метады дынамічнага святлорасейвання, вісказіметрыя, вымярэнне транспартных уласцівасцяў ультрафільтрацыйных і первапарацыйных мембран, храматаграфія.

Атрыманыя вынікі і іх навізна. Вызначаны заканамернасці фарміравання гель-слою на аснове полівінілавага спірту (ПВС) на паверхні порыстай мембраны на аснове поліакрыланітрылу, якія дазволілі распрацаваць новы метады атрымання кампазіцыйных мембран для первапарацыі. Вывучаны ўплыў дадатку наначасцінак SiO_2 у селектыўны слой на аснове ПВС на структуру, транспартныя ўласцівасці і ўстойлівасць дынамічных нанакампазітных мембран пры раздзяленні сумесі этанол — вада падчас первапарацыі. Распрацаваны спосаб мадыфікацыі кампазіцыйных мембран, які заключаецца ва ўводзінах наначасцінак $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ у селектыўны слой і які дазволіў павысіць іх селектыўнасць і ўстойлівасць да набракання пры раздзяленні сумесяў этанол — вада. Прапанаваны новы метады атрымання высокапрадукцыйных і высокаселектыўных нанакампазітных мембран для первапарацыі на аснове сукцынату хітазану і метал-арганічнага каркаснага палімера Fe-BTC у дынамічным рэжыме.

Рэкамендацыі па выкарыстанні і вобласць ужывання: распрацаваныя мембраны перспектыўныя для раздзялення прамыслова значных вадкіх сумесяў падчас первапарацыі ў нафтаперапрацоўчай, хімічнай, фармацэўтычнай і харчовай галінах прамысловасці.

SUMMARY

Burts Katsiaryna

Preparation of composite membranes for pervaporation via dynamic mode

Key words: pervaporation, composite membrane, nanocomposite membrane, dynamic mode, polyvinyl alcohol, chitosan succinate, silica, aluminosilicate, iron 1,3,5-benzene tricarboxylate.

Aim of the work: to investigate consistent pattern of formation of dense selective layers on the surface of a porous membrane-support via the dynamic mode and to develop techniques for composite and nanocomposite membrane preparation with enhanced performance for alcohol dehydration.

Research methods: scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), IR spectroscopy, dynamic light scattering methods, viscometry, investigation of ultrafiltration and pervaporation membrane performance, chromatography.

The results obtained and their novelty. Regularities were established for the formation of a gel layer based on polyvinyl alcohol (PVA) on the surface of a porous membrane based on polyacrylonitrile under various modes of ultrafiltration of PVA aqueous solutions, which made it possible to develop a new method for obtaining composite membranes for pervaporation. The effect of SiO₂ nanoparticles content in the PVA selective layer on the structure, performance, and stability of dynamic nanocomposite membranes during the separation of ethanol — water mixture in pervaporation was studied. The method of incorporation of Al₂O₃·SiO₂ nanoparticles into the PVA selective layer allows increasing selectivity and resistance to swelling of membranes in the pervaporation of ethanol — water mixtures. A new technique for obtaining high-performance and highly selective nanocomposite membranes based on chitosan succinate and Fe-BTC metal-organic framework polymer via dynamic mode for pervaporation was proposed.

Recommendations for use and scope: the developed membranes are promising for the pervaporation separation of industrially significant liquid mixtures in the oil refining, chemical, pharmaceutical and food industries.



Подписано в печать 27.02.2023 Формат 60x84_{1/16} Бумага офсетная
Печать цифровая Усл.печ.л. 1,5 Уч.изд.л. 1,6 Тираж 60 экз. Заказ 5479
ИООО «Право и экономика» 220072 Минск Сурганова 1, корп. 2 Тел. 8 029 684 18 66
Отпечатано на издательской системе Gestetner в ИООО «Право и экономика»
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий, выданное
Министерством информации Республики Беларусь 17 февраля 2014 г.
в качестве издателя печатных изданий за № 1/185