

На правах рукописи

Юшкин Алексей Александрович

**СОРБЦИЯ И НАНОФИЛЬТРАЦИЯ
ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СПИРТОВ
В ВЫСОКОПРОНИЦАЕМЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРАХ**

05.17.18 – Мембраны и мембранная технология

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва - 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

Научный руководитель: кандидат химических наук

Волков Алексей Владимирович

Официальные оппоненты:

Алентьев Александр Юрьевич

доктор химических наук, профессор, ФГБУН ИНХС им. А. В. Топчиева Российской академии наук, ведущий научный сотрудник лаборатории мембранного газоразделения

Васин Сергей Иванович

доктор физико-математических наук, профессор, ФГБОУВПО РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, доцент кафедры «Высшая математика»

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук

Защита диссертации состоится 26 декабря 2013 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д002.234.01 в ИНХС РАН по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский пр., 29, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХС РАН.

Автореферат разослан 25 ноября 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук



Сорокина Е.Ю.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Во многих промышленных процессах разделение, выделение и очистка целевых продуктов является одной из наиболее трудных и затратных стадий всего технологического цикла. Традиционным способом разделения жидких сред является дистилляция. Однако, высокие энергозатраты данного способа, связанные с фазовым переходом, а также ограниченность его применения для выделения термически нестабильных соединений делают актуальным поиск новых подходов к решению этой задачи. Для решения широкого круга задач разделения, в том числе и для разделения жидкостей, могут быть использованы мембранные технологии. Наиболее интенсивно развивающимся направлением для разделения жидкостей в мембранной технологии в последнее время является нанофильтрация органических сред (НФОС). Нанофильтрация органических сред – баромембранный процесс разделения растворов, в котором размер задерживаемых частиц обычно находится в пределах 1-10 нм. В результате, с одной стороны, происходит очистка жидкости от примесей, а с другой их концентрирование. Существенным преимуществом НФОС по сравнению с дистилляцией является отсутствие фазовых переходов в процессе разделения компонентов смеси, что положительно сказывается на энергоэффективности процесса.

Наиболее эффективными на сегодняшний день промышленными мембранами для НФОС являются асимметричные мембраны на основе низкопроницаемых стеклообразных полимеров (например, полиамиды или полиимиды). Нанопористая структура селективного слоя таких мембран формируется методом инверсии фаз с использованием систем «растворитель-осадитель», что требует контроля условий формирования с целью достижения воспроизводимых параметров мембран с точки зрения проницаемость/селективность. В то же время, ранее в ИНХС РАН, на примере поли(1-триметилсилил-1-пропин)а (ПТМСП), впервые был предложен перспективный класс мембранных материалов для НФОС на основе

высокопроницаемых стеклообразных полимеров. Нанопористая структура данных полимеров самопроизвольно формируется в процессе получения пленок из растворов полимеров, обеспечивая максимальные значения коэффициентов проницаемости по растворителю среди известных мембранных материалов для НФОС.

В то же самое время, процесс транспорта разделяемой смеси через нанофильтрационные мембраны существенным образом зависит от взаимодействия материала мембраны с компонентами раствора. Для описания транспорта растворителей через нанофильтрационные мембраны чаще всего используют модель растворения-диффузии, что накладывает ряд ограничений на применение данной модели для прогнозирования транспорта через нанофильтрационные мембраны. Так, например, модель растворения-диффузия предполагает отсутствие градиента давления внутри мембраны и, следовательно, конвективного переноса вещества, что может не выполняться в нанофильтрационных мембранах. С другой стороны, традиционные модели течения через пористые среды неприменимы для описания транспорта через НФОС мембраны из-за отсутствия учёта взаимодействия компонентов разделяемой смеси с материалом мембраны.

Важной характеристикой, позволяющей учесть взаимодействие «разделяемый раствор – мембрана», является сорбция компонентов раствора в мембране. Следовательно, при изучении и описании транспортных свойств полимерных мембран для НФОС, особое внимание следует также уделять исследованию сорбционных процессов, протекающих в мембране при контакте с разделяемыми органическими средами.

Цели работы:

- Исследование сорбции и набухания ряда высокопроницаемых стеклообразных полимеров (поли[1-триметилсилил-1-пропин] (ПТМСП), поли[1-триметилгермил-1-пропин] (ПТМГП), поли[4-метил-2-пентин] (ПМП), поли[3,4-бис(триметилсилил)трициклононен-7] (ПБТМСТ), поли[3-триметилсилилтрициклононен-7] (ПТМСТ) и полибензодиоксан (РІМ-1) и

поли[винилтриметилсилан] (ПВТМС)) в смесях смачивающей и несмачивающей жидкостей на примере смесей этанол-вода.

- Исследование нанофильтрационных свойств мембран на основе высокопроницаемых стеклообразных полимеров ПТМСП и ПМП в водно-спиртовых средах.

- Создание модели, описывающей транспортные характеристики нанофильтрационных мембран на основе высокопроницаемых стеклообразных полимеров.

Научная новизна

Впервые проведено систематическое исследование расширенным методом гидростатического взвешивания плотности, свободного объема, сорбции водных растворов спиртов и набухания полимеров для представительного ряда высокопроницаемых стеклообразных полимеров. Показано, что для всех исследованных полимеров имеется пороговая концентрация содержания спирта (смачивающий компонент) в воде (несмачивающий компонент), ниже которой не наблюдается набухание полимера. Найденные значения объемной доли сорбированной жидкости, соответствующие пороговой концентрации спирта до начала набухания полимера, позволили оценить доли неравновесного свободного объема (микропористость) полимеров, равные 24, 17, 11, 20, 15 и 8 % для ПТМСП, ПТМГП, ПМП, ПБТМСТ, ПТМСТ и РИМ-1, соответственно. На основе данных о геометрической плотности, измеренной в воде, и пикнометрической плотности, измеренной в этаноле, была оценена также доля свободного объема, доступного для молекул этанола. Эта величина, во многом, определяет транспортные свойства исследованных мембран для данного органического растворителя.

Проведено исследование проницаемости водных растворов этанола, 1-пропанола и 2-пропанола через мембраны на основе полимеров ПТМСП и ПМП при давлениях до 30 атм. Показано, что для всех изученных систем имеется пороговая концентрация содержания спирта в растворе, ниже которой проницаемость жидкости не наблюдается. Предложена модель, которая

позволила корректно описать наблюдаемые экспериментальные зависимости (область трансмембранных давлений до 160 атм).

Обнаружен эффект существенного изменения коэффициента задержания нейтрального красителя Oil Red O при снижении содержания этанола в водном растворе вплоть до значений коэффициента задержания порядка -200%, что означает увеличение в процессе нанофильтрационного разделения концентрации красителя в пермеате в 3 раза по сравнению с исходным раствором. Показано, что определяющим фактором здесь является коэффициент распределения красителя между мембраной и раствором, который увеличивается на 2 порядка при снижении содержания этанола в растворе с 96 до 70%.

Практическая значимость

Предложен одностадийный способ фракционирования растворённых веществ с использованием тупиковой фильтрации смеси через мембраны ПТМСП или ПМП. В основе данного метода лежит эффект отрицательного задержания одного из компонентов. При этом компонент с отрицательным коэффициентом задержания концентрируется в пермеате, а компонент с положительным коэффициентом задержания концентрируется в ретентате, обеспечивая эффективное фракционирование растворённых веществ.

Вклад автора

Экспериментальные данные по изучению фильтрации и сорбции смесей смачивающей и несмачивающей жидкостей с использованием мембран на основе высокопроницаемых стеклообразных полимеров, представленные в диссертации, получены лично автором. Им также выполнены нанофильтрационные эксперименты по выделению растворённых веществ (ПЭГ, красители) из этанола и смесей этанола и воды, проанализировано влияние на проницаемость параметров проникающей жидкости и предложена модель для прогнозирования транспорта растворителей через мембраны на основе высокопроницаемых стеклообразных полимеров, проведено обобщение

литературных данных, написаны статьи и представлены стендовые и устные доклады на международных и всероссийских конференциях.

Апробация работы

Основные результаты работы представлены на научных конференциях: X Всероссийская научная конференция «Мембраны 2007» (Москва, 1-4 октября 2007); Конференция «Научная сессия МИФИ – 2008» (Москва, 21-27 января 2008); XV международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных по фундаментальным наукам «Ломоносов – 2008», (Москва, 3 апреля 2008); Российские конференции с международным участием "Ионный перенос в органических и неорганических мембранах" и "Электромембранные технологии на базе фундаментальных исследований явлений переноса", (15-25 мая 2008, Туапсе); XXIII международный симпозиум по физико-химическим методам разделения «Ars Separatoria 2008» (6-7 июля 2008, Торунь, Польша); XXV Летняя школа Европейского мембранного общества «XXV EMS Summer School Solvent Resistant Membranes 2008» (8-11 сентября 2008, Лёвен, Бельгия); Конференция «Научная сессия МИФИ – 2009» (Москва, 26-30 января 2009); «Научная конференция ИНХС РАН, посвящённая 75-летию Института» (6-8 апреля 2009, Москва); Международная конференция «Euromembrane 2009» (4-10 сентября 2009, Монпелье, Франция); III Российская конференция «Актуальные проблемы нефтехимии» (27-30 октября 2009, Звенигород); Конференция «Научная сессия НИЯУ МИФИ – 2010» (25-31 января 2010, Москва); 19-й международный конгресс по химическим и технологическим процессам «CHISA 2010», (28 августа – 1 сентября 2010, Прага, Чехия); 5-я мембранная научная и технологическая конференция Вышеградских стран «Permea 2010» (4 – 8 сентября 2010, Татранске Матлиаре, Словакия); XI всероссийская научная конференция «МЕМБРАНЫ – 2010» (4-8 октября 2010, Москва); Международный конгресс по мембранам и мембранным процессам «ICOM 2011» (23-29 июля 2011, Амстердам, Нидерланды); Международная конференция «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах» (28 мая – 2 июня 2012, Краснодар); XIX всероссийская конференция

«Структура и динамика молекулярных систем» (25-30 июня 2012, Марий Эл); XXIX Летняя школа по мембранам Европейского мембранного общества «XXIX EMS Summer school on membranes» (10-13 июля 2012, Нанси, Франция); VI Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах»-«ФАГРАН-2012» (15-18 октября 2012, Воронеж); 4-я международная конференция по нанофильтрации органических сред (12-14 марта 2013, Аахен, Германия); 6-я мембранная конференция Вышеградских стран «Permea 2013» (15-19 сентября 2013, Варшава, Польша); XII Всероссийская научная конференция «Мембраны 2013» (1-4 октября 2013, Владимир)

Публикации По теме диссертации опубликовано 1 глава в монографии, 5 статей в квалификационных журналах, и тезисы 29 докладов, представленных на российских и международных конференциях.

Структура и объем работы Диссертация состоит из введения, трех глав, основных выводов и списка цитируемой литературы. Материал диссертации изложен на 122 страницах, содержит 46 рисунков, 15 таблиц. Список цитируемой литературы включает 166 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы, изложена новизна и практическое значение работы, сформулированы цели и задачи данного исследования.

Глава 1. Литературный обзор

В литературном обзоре рассмотрены существующие мембранные материалы и мембраны для НФОС, а также области применения НФОС (1 часть); проведен обзор литературы, посвященной прогнозированию транспорта растворителей через мембраны для НФОС (2 часть); описаны некоторые методы исследования мембранных материалов для НФОС (3 часть).

Глава 2. Экспериментальная часть

Объекты исследования. В работе исследовали высокопроницаемые стеклообразные полимеры дзамещенных полиацетиленов (ПТМСП, ПМП,

ПТМГП), полинорборнены (ПБТМСТ, ПТМСТ), полибензодиоксан (PIM-1) и поливинилтриметилсилан (ПВТМС) (табл.1). Основные характеристики исследованных образцов представлены в табл.2.

Таблица 1. Исследованные стеклообразные полимеры

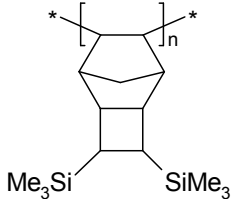
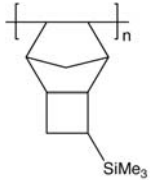
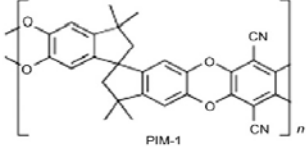
Аббревиатура	Полимер	Структурная формула
ПТМСИ	Поли[1-триметилсилил-1-пропин]	$\left[\begin{array}{c} \text{C H}_3 \\ \\ \text{---} \text{C} = \text{C} \text{---} \\ \quad \\ \text{C H}_3 \text{---} \text{Si} \text{---} \text{C H}_3 \\ \\ \text{C H}_3 \end{array} \right]_n$
ПТМГП	Поли[1-триметилгермил-1-пропин]	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---} \text{C} = \text{C} \text{---} \\ \\ \text{H}_3\text{C} \text{---} \text{Ge} \text{---} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$
ПМП	Поли[4-метил-2-пентен]	$\left[\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CH}_3 \\ \\ \text{---} \text{C} = \text{C} \text{---} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$
ПБТМСТ	Поли[3,4-бис(триметилсилил)трициклононен-7]	
ПТМСТ	Поли[3-триметилсилилтрициклононен-7]	
PIM-1	Полибензодиоксан	
ПВТМС	Поли[винилтриметилсилан]	$\left[\begin{array}{c} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \text{---} \\ \\ \text{H}_3\text{C} \text{---} \text{Si} \text{---} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$

Таблица 2. Характеристики образцов исследованных полимеров

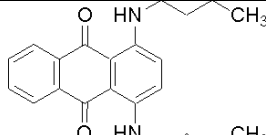
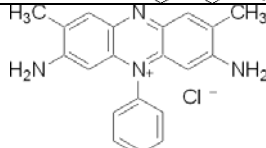
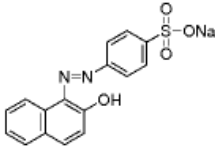
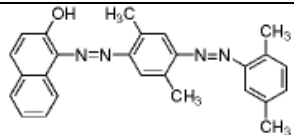
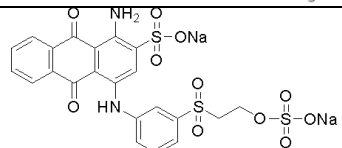
Образец	M_w , г/моль	M_w/M_n	$[\eta]_{\text{толуол}}$, дл/г
ПТМСП	$1,0 \cdot 10^6$	-	6,4
ПТМГП	$6,6 \cdot 10^5$	2,2	0,7
ПМП	$1,2 \cdot 10^6$	2,1	3,2
ПБТМСТ	$7,3 \cdot 10^5$	2,3	-
ПТМСТ	$6,0 \cdot 10^5$	2,3	-
РМ-1	$1,4 \cdot 10^5$	10,0	0,47
ПВТМС	$2,3 \cdot 10^6$	-	2,1

Сплошные мембраны (плёнки) получали методом полива раствора полимера на целлофановую основу с последующим медленным высушиванием при комнатной температуре. Для удаления остаточного растворителя, а также для релаксации тангенциальных напряжений, полученные мембраны обрабатывали в соответствии с предложенной ранее методикой: снятые с целлофана плёнки не менее 2 дней выдерживали в 1-бутаноле, после чего образец помещали в этанол на 24 часа. Непосредственно перед использованием мембраны последовательно отмывали в водно-этанольных растворах с постепенным снижением концентрации спирта и последующей сушкой до постоянного веса. Толщину полученных мембран измеряли электронным микрометром Mitutoyo® 273 Quick Step с точностью ± 2 мкм.

В работе исследовали транспорт водных растворов этанола, 1-пропанола и 2-пропанола с концентрацией спирта от 0 до 96 % для этанола и от 0 до 100% для двух других спиртов. В качестве растворённых веществ использовали полиэтиленгликоли (ПЭГ) различной молекулярной массы. Образцы ПЭГ имели среднюю молекулярную массу 200, 300, 600, 900, 1000, 1500 Да (производство Fluka). При этом каждый из образцов обладал собственным молекулярно-массовым распределением, и путём их смешивания в одном растворе получали сплошной спектр масс ПЭГ в диапазоне от 200 до 2000 Да. Это позволяло определять кривые задержания в ходе одного эксперимента. Помимо ПЭГ в работе в качестве моделей растворённых веществ использовали

5 промышленных красителей (производитель Sigma-Aldrich) различной молекулярной массы и природы (табл. 3).

Таблица 3. Исследованные в работе красители и их характеристики.

Краситель	Тип	ММ, Да	λ_{\max} , нм	Структурная формула
Solvent Blue 35	нейтральный краситель	350	652	
Safranin O	катионный краситель	350	530	
Orange II	анионный краситель	350	483	
Oil Red O	нейтральный краситель	408	359	
Remazol Brilliant Blue R	анионный краситель	626	592	

Методы исследования

Исследование процесса НФОС через мембраны из высокопроницаемых стеклообразных полимеров проводили на лабораторной установке, состоящей из 3 ячеек тупикового типа. Ячейки изготовлены из нержавеющей стали и оборудованы подвешенными магнитными якорями для предотвращения эффекта концентрационной поляризации. В качестве привода использовали магнитные мешалки фирмы «ИКА®». Активная площадь мембраны в каждой ячейке составляла 33,2 см². Давление создавали гелием, подаваемым из баллона. Газовая и жидкостная линии изготовлены из стальных трубопроводов и фитингов фирмы Swagelok.

Исследование проницаемости спиртов через мембраны при давлениях до 200 атм проводили в НИЯУ МИФИ (кафедра молекулярной физики) в режиме динамического снижения давления на специально разработанном лабораторном стенде. Этот новый экспрессный метод измерения проницаемости жидкостей основан на регистрации упругих деформаций жидкости при изменении

давления в системе. Объем жидкости прошедшей через мембрану определяется по величине изменения давления в жидкости над мембраной, которая уплотняется в ячейке, погруженной в объем данной исследуемой жидкости.

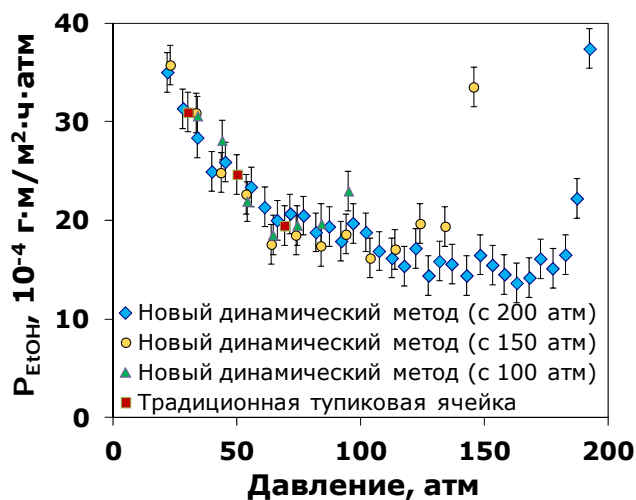


Рис. 1. Коэффициент проницаемости этанола через сплошные ПТМСП мембраны как функция трансмембранного давления

Для определения разделительных свойств мембран использовали растворы ПЭГ в этаноле с концентрацией ПЭГ 10 г/л, а также растворы красителей с концентрацией 10 мг/л. Определение молекулярно-массового распределения ПЭГ в растворах проводили MALDI методом в лаборатории спектральных исследований ИНХС РАН (зав. лабораторией д.х.н., проф. В.Г. Заикин). Концентрацию красителей в растворе определяли на спектрофотометре ПЭ-5400УФ (фирма ПромЭкоЛаб) на длине волны максимального поглощения.

В работе использован расширенный метод гидростатического взвешивания (РМГВ) для исследования плотности полимеров, а также сорбции в них бинарных растворов смачивающей (спирты) и несмачивающей (вода) жидкости и набухания (изменение объема) полимеров в этих средах. Метод заключается в сравнении веса и объема образца на воздухе и в жидкости, в качестве которой в данной работе использованы водные растворы спиртов различной концентрации. Для этого отливались образцы плёнок из исследуемых полимеров в виде дисков толщиной не менее 50 мкм и диаметром 50-70 мм. Вес исходного образца определяли на аналитических весах Sartorius Analytic точностью $\pm 0,2$ мг. Объем образца характеризовался его линейными размерами

(толщину измеряли электронным микрометром Mitutoyo® 273 Quick Step). После измерения веса образца на воздухе, его помещали в закрытую ёмкость с исследуемой жидкостью на 24 часа, после чего определяли вес образца в жидкости (плотность жидкости контролировали ареометром).

Сорбцию красителей в полимерах определяли по уменьшению их концентрации в исследуемом растворе. Концентрацию красителей измеряли спектрофотометрическим методом (спектрофотометр ПЭ-5400УФ).

С целью исследования диффузии красителей в полимерах была изготовлена установка, позволяющая измерять диффузию растворённых веществ в режиме диализа. Концентрацию красителя в растворах определяли спектрофотометрическим методом (спектрофотометр ПЭ-5400УФ). Коэффициенты диффузии растворённых веществ определяли по изменению их концентраций в камерах по обе стороны мембраны.

Глава 3. Результаты и обсуждение

Сорбция и набухание полимеров

На первом этапе все полимеры были исследованы расширенным методом гидростатического взвешивания. В качестве несмачивающей жидкости (1) была выбрана дистиллированная вода, а в качестве смачивающей жидкости (2) - этанол.

Таблица 4. Характеристики полимеров¹

Полимер	$\rho_{m,1}$, г/см ³	$\rho_{m,2}$, г/см ³	Набухание в этаноле, %	ν , %	ϕ_{EtOH} , м ³ /м ³	P_{EtOH} , 10^{-7} кг·м/м ² ·ч·атм	$R_{Remazol}$, %
ПТМСП	0,72	1,04	58	29	0,56	31	97
ПТМГП	1,04	1,34	36	22	0,43	26	94
ПМП	0,79	0,94	34	16	0,37	8	98
ПБТМСТ	0,75	0,99	41	24	0,47	25	91
ПТМСТ	0,80	1,03	34	23	0,42	11	93
Р1М-1	1,08	1,32	49	17	0,42	9	98
ПВТМС	0,88	0,92	8	4	0,11	0	-

¹ Используемые в таблице обозначения см. список символов

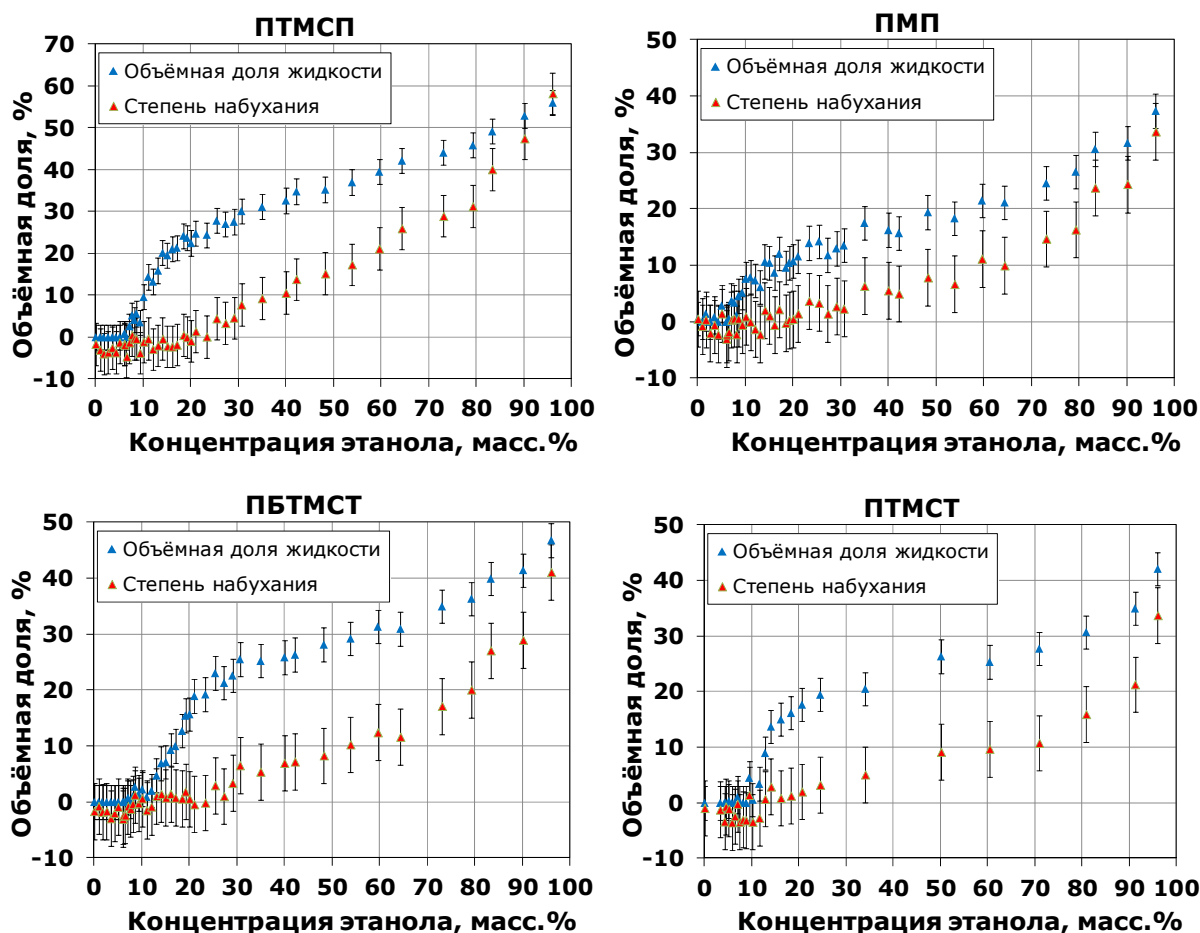


Рис. 2. Примеры концентрационных зависимостей сорбции и набухания полимеров в водно-этанольных растворах

Как видно из рис.2, для всех представленных полимеров наблюдается пороговое значение концентрации этанола в растворе, ниже которой набухание полимера не наблюдается (в пределах ошибки измерения). Найденные значения объемной доли жидкости, соответствующие пороговой концентрации спирта до начала набухания полимера, позволили оценить доли неравновесного свободного объема (микропористость) полимеров, равные 24, 17, 11, 20, 15 и 8 % для ПТМСР, ПТМГП, ПМП, ПБТМСТ, ПТМСТ и РИМ-1, соответственно.

Кроме того, на основе данных о геометрической плотности, определённой в воде ($\rho_{m,1}$), и пикнометрической плотности, определённой в этаноле ($\rho_{m,2}$), были оценены также значения доли свободного объема полимеров (v), как $v = (\rho_{m,2} - \rho_{m,1}) / (\rho_{m,2})$ (табл. 4). На рис. 3 представлена корреляция коэффициента проницаемости этанола с величиной оцененного свободного объема полимера v . Наблюдается тенденция увеличения коэффициента проницаемости этанола с

ростом доли свободного объема полимера, причем наибольшее значение доли свободного объема и проницаемости этанола наблюдается для ПТМСП.

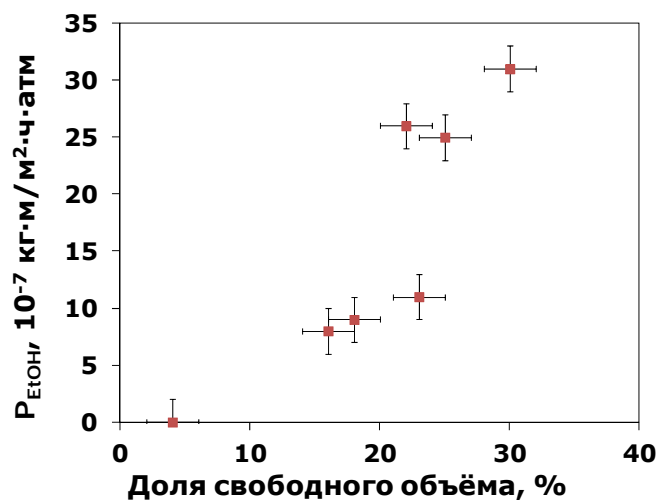


Рис. 3. Зависимость коэффициента проницаемости этанола при трансмембранном давлении 30 атм от доли свободного объема в полимере

Проницаемость водных растворов спиртов

В работе была исследована проницаемость через ПТМСП и ПМП бинарных водных растворов спиртов (этанола, 1-пропанола и 2-пропанола) при давлениях 10, 20 и 30 атм. Типичные зависимости потока смеси вода-этанол через мембрану ПТМСП от содержания спирта в растворе представлены на рис. 4.

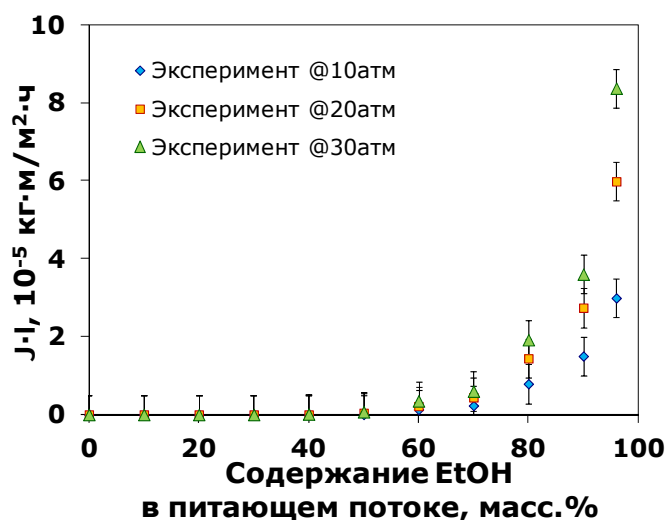


Рис. 4. Поток (J) смеси этанол-вода через ПТМСП при различных давлениях в зависимости от содержания этанола в растворе

На рис. 5 а и б приведены, соответственно, зависимости коэффициентов проницаемости водных растворов 1-пропанола и 2-пропанола через ПТМСП

при 30 атм. Видно, что для всех приведенных в качестве примеров систем наблюдается пороговая концентрация спирта ниже которой поток жидкой смеси не наблюдается.

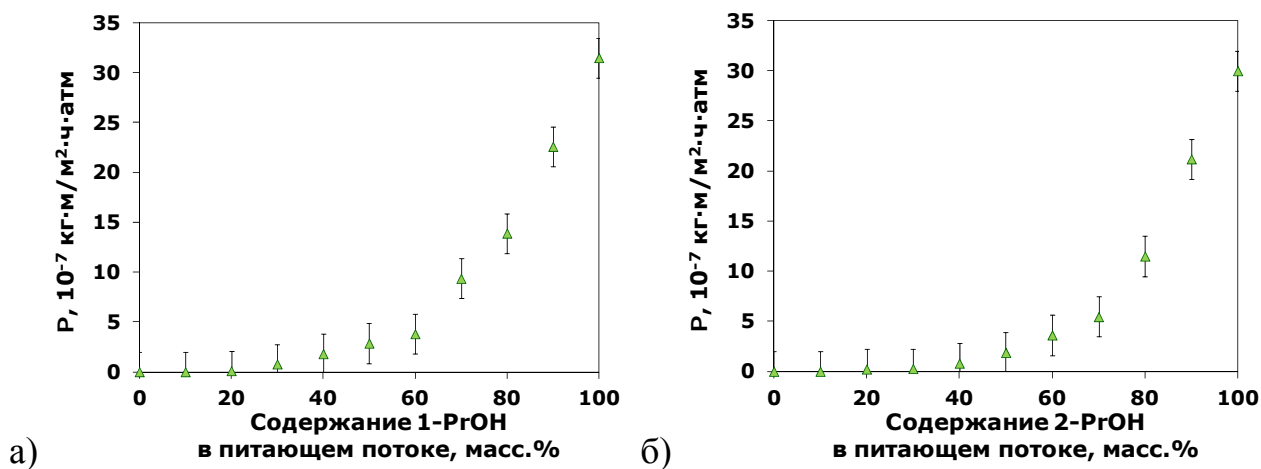


Рис. 5. Коэффициенты проницаемости водных растворов 1-пропанола (а) и 2-пропанола (б) через ПТМСИ при 30 атм

Для описания полученных экспериментальных данных была предложена модель проницаемости жидкостей через мембраны, которая учитывает степень набухания и свободный объём полимера, поверхностное натяжение и вязкость жидкости, а также эффект сдавливания мембраны под действием приложенного трансмембранного давления. В рамках модели получено следующее выражение для потока растворителя через мембрану:

$$J = \frac{a \cdot (\nu + S_D \cdot e^{-k \cdot \Delta p})^3}{(1 + S_D \cdot e^{-k \cdot \Delta p}) \cdot (1 - \nu)^2} \cdot \frac{e^{\left(\frac{\sigma_{SV}}{\sigma_L} - 1\right)}}{\eta} \cdot \frac{(1 + S_D)^{2/3} \cdot V_m \cdot (\Delta p - \Delta \pi)}{l_0 \cdot (1 + S_D \cdot e^{-k \cdot \Delta p})}$$

Первая часть выражения соответствует набухшей полимерной мембране, вторая – связана со свойствами проникающей жидкости, а третья – отвечает за движущую силу процесса. С помощью полученного выражения были аппроксимированы концентрационные зависимости коэффициентов проницаемости для водных растворов этанола через ПТМСИ и ПМП (рис. 6) при давлении 30 атм, а также водных растворов этанола, 1-пропанола и 2-пропанола через ПТМСИ при давлении до 160 атм (рис. 7).

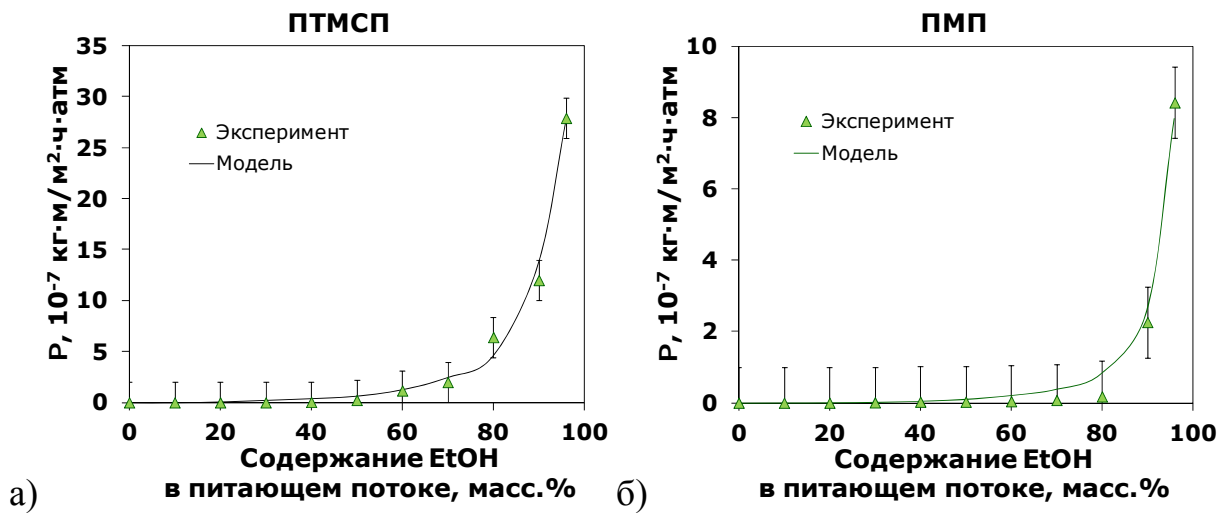


Рис. 6. Сравнение модельных расчетов и экспериментально определённых коэффициентов проницаемости водных растворов этанола через ПТМСП (а) и ПМП (б) при давлении 30 атм

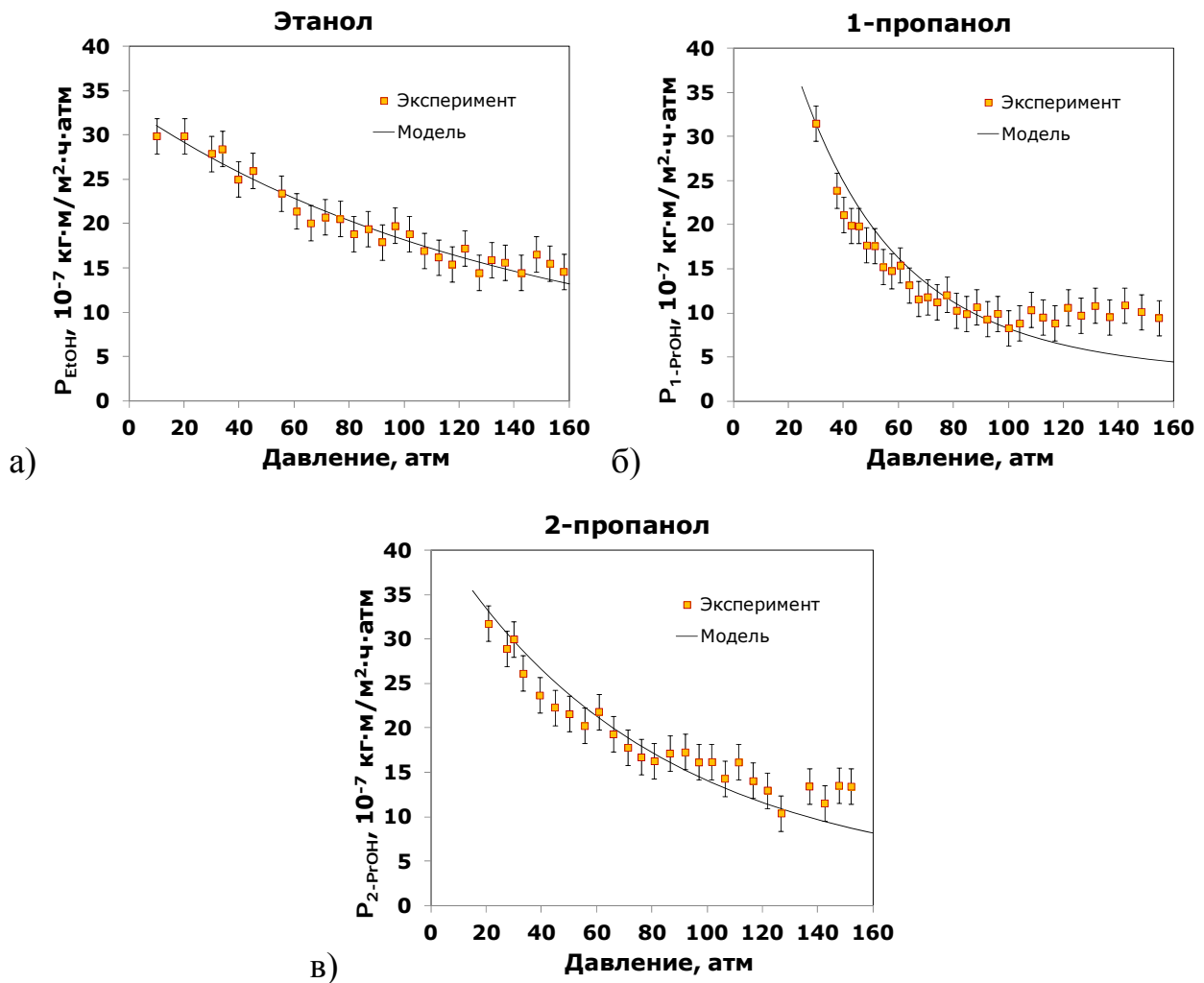


Рис. 7. Сравнение модельных расчетов и экспериментально определённых коэффициентов проницаемости этанола (а), 1-пропанола (б), 2-пропанола (в) через ПТМСП при давлении до 160 атм

Как видно из рисунков, модель хорошо описывает экспериментальные данные по проницаемости исследованных жидкостей как для зависимостей коэффициентов проницаемости ПТМСП и ПМП (рис.6) от состава водно-этанольных смесей, так и для зависимостей величин P спиртов от давления (рис. 7 а-в).

Задерживающая способность мембран

С целью определения задерживающей способности мембранных материалов ПТМСП и ПМП были проведены эксперименты по разделению растворов полиэтиленгликолей (ПЭГ) в этаноле. Были построены кривые задержания для мембран ПТМСП и ПМП (рис. 8), и определены значения отсечения по молекулярной массе (Molecular weight cutoff, MWCO) для данных полимеров. Как и ожидалось, менее проницаемый полимер ПМП обладает более низким значением MWCO=1070 Да, по сравнению с более проницаемым ПТМСП (MWCO=1840 Да).

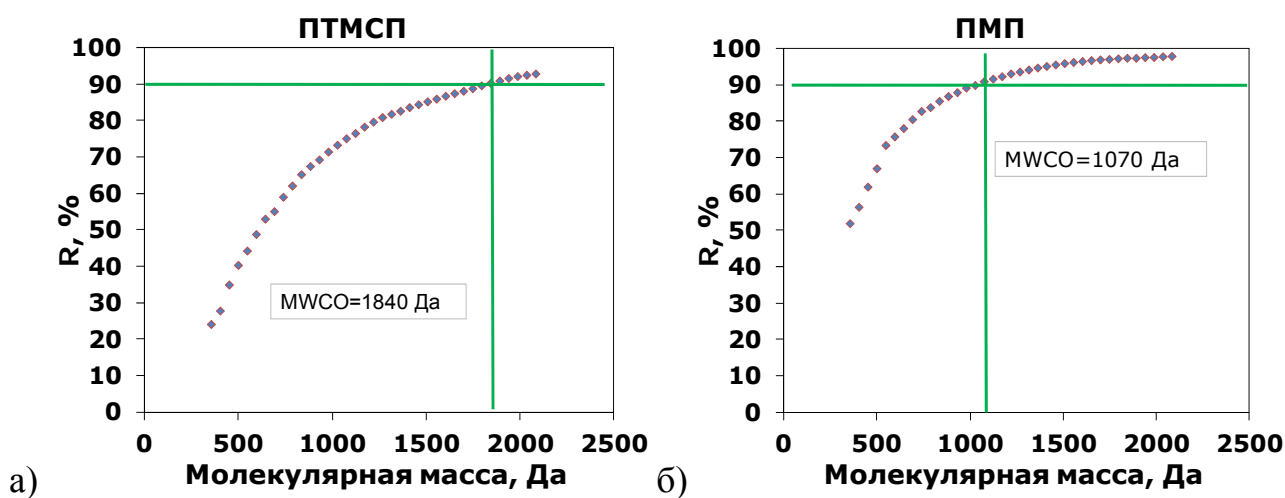


Рис. 8. Кривые задержания ПЭГ из раствора в этаноле мембранами ПТМСП (а) и ПМП (б)

Для исследования влияния степени набухания на задержание растворённых веществ, были проведены эксперименты по фильтрации растворов нейтрального красителя Oil Red O (ММ=408 Да), в смесях этанола-вода с содержанием спирта 70-96%. При выборе красителя руководствовались тем, чтобы его задержание из этанола было меньше, что должно позволить

лучше наблюдать возможные изменения коэффициента задержания, так как из всех исследуемых смесей мембраны сильнее всего набухают в этаноле.

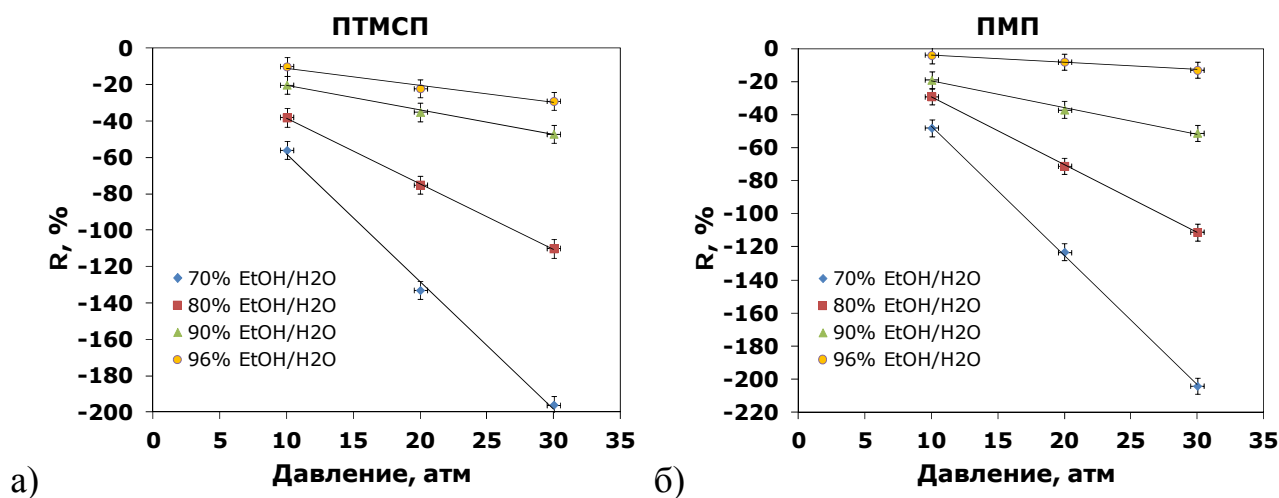


Рис. 9. Зависимость коэффициента задержания R красителя Oil Red O из водно-этанольных растворов мембранами (а) ПТМСП и (б) ПМП при различных давлениях

Для обоих исследованных полимеров получили отрицательные значения коэффициента задержания R (рис. 9). При этом был обнаружен неожиданный эффект – по мере снижения содержания этанола в растворе величина R красителя снижалась (увеличивалась степень обогащения пермеата по красителю). Для исследованных концентраций спирта и приложенных трансмембранных давлений, наибольшее обогащение наблюдали при концентрации этанола 70% и давлении 30 атм. Полученные в таких условиях значения R составляли -200% для ПТМСП и ПМП, что означает увеличение концентрации красителя в пермеате в 3 раза по сравнению с исходным раствором. В то же время, для концентрации этанола 96% и при 30 атм величина R оказалась на порядок меньше (на уровне -20% для ПТМСП и ПМП). Такой результат связан с увеличением коэффициента распределения красителя между мембраной и раствором при снижении содержания этанола в растворе. В случае 96 % раствора этанола данный коэффициент равен 24 для ПТМСП и 39 для ПМП. Однако при снижении концентрации этанола в растворе до 70 % коэффициент распределения красителя Oil Red O увеличивался на 2 порядка и достигал 830 для ПМП и 2400 для ПТМСП.

На основании полученных данных по отрицательным значениям коэффициента задержания был предложен одностадийный способ фракционирования растворенных веществ. Для этого были выбраны две пары красителей: 1) Solvent Blue 35 (350 Да) и Orange II (350 Да), и 2) Oil Red O (408 Да) и Remazol Brilliant Blue R (626 Да). Эксперименты по фракционированию растворённых веществ проводили с использованием мембран ПТМСП и ПМП при давлении 20 атм. В качестве растворителя использовали этанол. Соотношение содержания красителей в исходном растворе было 1:1. В то же время, в процессе одностадийной тупиковой фильтрации соотношение тех же пар растворенных веществ становилось равным: 1/10 для «Orange II / Solvent Blue 35» и 1/26 для «Remazol Brilliant Blue R / Oil Red O» при степени извлечения 80 об. % (объемный процент исходного раствора, перешедшего в пермеат). Эти же соотношения были существенно больше при более низких степенях извлечения. Например, при степени извлечения 15 об. % они составляли: 1/260 для «Orange II / Solvent Blue 35» и 1/340 для «Remazol Brilliant Blue R / Oil Red O». Полученные результаты по задерживающей способности мембран находят логическое объяснение с позиций соотношения параметров растворимости растворенного вещества и материала мембраны (рис.10).

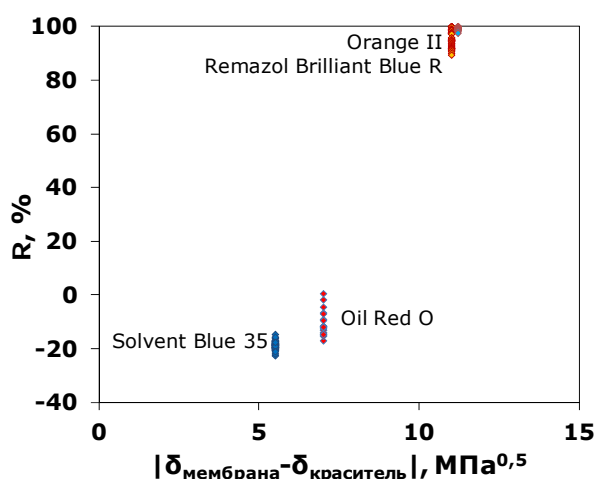


Рис. 10. Коэффициент задержания красителя как функция от разности параметров растворимости мембраны ПТМСП и красителя

Известно, что чем меньше разница параметров растворимости мембраны и растворенного вещества (красителя в нашем случае), тем больше сродство

данного вещества к материалу мембраны. Видно, что с увеличением сродства красителя к ПТМСП (снижение $\delta_{\text{мембрана}} - \delta_{\text{краситель}}$) снижается величина коэффициента задержания вплоть до отрицательных значений R и наоборот, чем меньше сродство, тем больше значение R . Таким образом, предварительный анализ величин параметров растворимости может обеспечить правильный выбор материала мембраны для эффективного фракционирования данной пары разделяемых веществ.

Выводы

1. Впервые проведено систематическое исследование расширенным методом гидростатического взвешивания плотности, свободного объема, сорбции водных растворов спиртов и набухания полимеров для представительного ряда высокопроницаемых стеклообразных полимеров: (поли[1-триметилсилил-1-пропин] (ПТМСП), поли[1-триметилгермил-1-пропин] (ПТМГП), поли[4-метил-2-пентин] (ПМП), поли[3,4-бис(триметилсилил)трициклононен-7] (ПБТМСТ), поли[3-триметилсилилтрициклононен-7] (ПТМСТ) и полибензодиоксан (РІМ-1). Показано, что для всех исследованных полимеров имеется пороговая концентрация содержания спирта (смачивающий компонент) в воде (несмачивающий компонент), ниже которой не наблюдается набухание полимера. Найденные значения объемной доли сорбированной жидкости, соответствующие пороговой концентрации спирта до начала набухания полимера, позволили оценить доли неравновесного свободного объема (микропористость) полимеров, равные 24, 17, 11, 20, 15 и 8 % для ПТМСП, ПТМГП, ПМП, ПБТМСТ, ПТМСТ и РІМ-1, соответственно. На основе данных о геометрической плотности, измеренной в воде, и пикнометрической плотности, измеренной в этаноле, была оценена также доля свободного объема, доступного для молекул этанола. Эта величина, во многом, определяет транспортные свойства исследованных мембран для данного органического растворителя.

2. Проведено исследование проницаемости водных растворов спиртов через ПТМСП и ПМП мембраны при давлениях до 30 атм и показано, что для всех изученных систем имеется пороговая концентрация содержания спирта в растворе, ниже которой проницаемость жидкости не наблюдается. Для описания полученных экспериментальных зависимостей предложена модель, учитывающая свойства проникающей жидкости (вязкость, поверхностная энергия), набухание и долю свободного объёма полимера, а также сжимаемость мембраны под действием трансмембранного давления. Модель позволила корректно описать наблюдаемые зависимости проницаемости водно-этанольных растворов через исследованные мембраны при давлениях до 30 атм, а также проницаемость спиртов (этанола, 1-пропанола и 2-пропанола) при давлениях до 160 атм.

3. С целью определения задерживающей способности мембранных материалов ПТМСП и ПМП проведены эксперименты по разделению растворов полиэтиленгликолей в этаноле. Получены кривые задержания для мембран ПТМСП и ПМП и определены значения отсечения по молекулярной массе (MWCO) для данных полимеров. Как и ожидалось, менее проницаемый полимер ПМП обладает более низким значением MWCO (1070 Да), по сравнению с более проницаемым ПТМСП (MWCO=1840 Да).

4. Обнаружен эффект существенного изменения коэффициента задержания нейтрального красителя Oil Red O при снижении содержания этанола в водном растворе вплоть до значений коэффициента задержания порядка -200%, что означает увеличение в процессе наночистотного разделения концентрации красителя в пермеате в 3 раза по сравнению с исходным раствором. Показано, что определяющим фактором здесь является коэффициент распределения красителя между мембраной и раствором, который увеличивается на 2 порядка при снижении содержания этанола в растворе с 96 до 70%.

5. Предложен способ фракционирования растворённых веществ, основанный на отрицательном задержании одного из разделяемых

компонентов, который позволяет в одну стадию тупиковой фильтрации эффективно разделять растворенные вещества. При этом компонент с отрицательным коэффициентом задержания концентрируется в пермеате, а компонент с положительным коэффициентом задержания концентрируется в ретентате, обеспечивая эффективное фракционирование растворенных веществ. Показано, что предварительный анализ величин параметров растворимости растворенных веществ и мембраны может обеспечить правильный выбор материала мембраны для эффективного фракционирования данной пары разделяемых веществ.

Список опубликованных работ

1. Царьков С.Е., Юшкин А.А., Волков А.В. Нанофильтрация органических сред. : Мембраны и мембранные технологии [Отв. ред. А.Б. Ярославцев]. М.: Научный мир, 2013. – 539-579.
2. Царьков С.Е., Юшкин А.А., Хотимский В.С., Волков А.В. Нанофильтрация бинарных и тройных систем на основе водно-этанольных смесей через гидрофобные ПТМСР-мембраны // Серия. Критические технологии. Мембраны. - 2010. - Т. 45. - С. 22-26.
3. Грехов А.М., Юшкин А.А., Царьков С.Е., Филиппов А.Н., Волков А.В. Современные модели процессов нанофильтрации органических растворителей // Серия. Критические технологии. Мембраны. - 2010. - Т. 47. - С. 18-36.
4. Grekhov A., Belogorlov A., Yushkin A., Volkov A. New express dynamic technique for liquid permeation measurements in a wide range of trans-membrane pressures // J. Membr. Sci. - 2012. - №390-391. - P. 160–163.
5. Belogorlov A.A., Grekhov A.M., Eremin Y.S., Pastukhova E.V., Yushkin A.A., Volkov A.V. Critical Parameters of Hydrodynamic Flow of Alcohols Through The Dense PTMSP/PVTMS Membranes // Procedia Engineering. - 2012. - №44. - P.1196.
6. Volkov A., Yushkin A., Grekhov A., Shutova A., Bazhenov S., Tsarkov S., Khotimsky V., Vlugt T.J.H., Volkov V. Liquid permeation through PTMSP: One polymer for two different membrane applications // J. Membr. Sci. - 2013. - №440. - P.98-107.
7. Yushkin A.A., Tsarkov S.E., Volkov A.V., Budd P.M. Transport of water ethanol mixtures through dense PIM-1 membranes. / The conference «EUROMEMBRANE 2009»: Abstracts book. (Montpellier, France, 4-10 September 2009). - Montpellier, 2009. P. 298.
8. Юшкин А.А., Царьков С.Е., Волков А.В., Хотимский В.С., Budd P.M. Нанофильтрация водно-этанольных смесей через стеклообразные полимеры с высокой долей свободного

объема. / III Российская конференция «Актуальные проблемы нефтехимии»: сборник тезисов. (Звенигород, 27-30 октября 2009). - Москва, 2009. - Т.2. - С. 82-83.

9. Yushkin A.A., Grekhov A.M., Tsarkov S.E., Volkov A.V. Modeling of solvent transport through nanoporous membranes. / International Congress on Membranes and Membrane Processes «ICOM 2011»: proceedings of the conference. (Amsterdam, The Netherlands, 23-29 July 2011). - Amsterdam, 2011.

10. Yushkin A., Grekhov A., Volkov A. Investigation technique of free volume and swelling in polymers. / XXIX EMS Summer school on membranes»: materials of conference. (Nancy, France, 10-13 July 2012). - Nancy, 2012. P. 532-533.

11. Yushkin A., Grekhov A., Belogorlov A., Volkov A. Prediction of the solvent transport through high permeability glassy polymer. / 4th International Conference on Organic Solvent Nanofiltration: materials of conference. (Aachen, Germany, 12-14 March 2013). Aachen, 2012.

12. Юшкин А.А., Грехов А.М., Финкельштейн Е.Ш., Волков А.В. Исследование свободного объёма в высокопроницаемых стеклообразных полимерах методом РМГВ. / XII Всероссийская научная конференция «Мембраны 2013»: тезисы докладов. (Владимир, Россия, 1-4 октября 2013). Владимир, 2013. С. 294-295.

Обозначения

a – модельный параметр

J – поток жидкости через мембрану

k – модельный коэффициент сдвливания

l_0 – толщина не набухшей мембраны

P_i – коэффициент проницаемости компонента i

Δp – трансмембранное давление

R – коэффициент задержания

S_D – степень набухания

V_m – мольный объём растворителя

η – вязкость жидкости

λ_{max} – длина волны максимального поглощения

v – свободный объём в полимере

$\Delta\pi$ – осмотическое давление

$\rho_{m,1}$ – плотность мембраны, измеренная в воде

$\rho_{m,2}$ – плотность мембраны, измеренная в этаноле

σ_{SV} – поверхностная энергия мембраны

σ_L – поверхностная энергия жидкости

ϕ_i – объёмная доля компонента i в мембране