УДК 541.182544.023.2

ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МЕМБРАН ПВС-SiO₂/ПАН ДЛЯ ДЕГИДРАТАЦИИ ЭТАНОЛА МЕТОДОМ ПЕРВАПОРАЦИИ

© 2022 г. Е. С. Бурть^{*a*, *}, Т. В. Плиско^{*a*}, В. Г. Прозорович^{*b*}, Г. Б. Мельникова^{*c*}, А. И. Иванец^{*b*}, А. В. Бильдюкевич^{*a*}

^аИнститут физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, ул. Сурганова, 13, Минск, 220072 Беларусь ^bИнститут общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси, ул. Сурганова, 9/1, Минск, 220072 Беларусь ^cИнститут тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси, ул. П. Бровки, 15, Минск, 220072 Беларусь *e-mail: katyaburt@gmail.com Поступила в редакцию 15.11.2021 г. После доработки 03.12.2021 г. Принята к публикации 07.12.2021 г.

Разработаны новые динамические нанокомпозитные мембраны для гидрофильной первапорации, селективный слой которых сформирован ультрафильтрацией дисперсии наночастиц SiO₂ в растворе поливинилового спирта в тупиковом режиме через пористые мембраны-подложки на основе поли(акрилонитрил-со-метилакрилата). Впервые установлено влияние концентрации наночастиц диоксида кремния в селективном слое поливинилового спирта на структуру, транспортные свойства и устойчивость динамических нанокомпозитных мембран в процессе первапорации смеси этанол/вода. Установлено, что нанокомпозитные мембраны, полученные при введении 10 мас. % SiO₂, характеризуются максимальной толщиной селективного слоя. Шероховатость поверхности нанокомпозитных мембран в процессе перванорации и наночастиц наночастиц SiO₂ в селективный слой. Транспортные свойства нанокомпозитных мембраны и устойчивость в процессе первапорации исследованы при разделении увеличивается при введении наночастиц SiO₂ в селективный слой. Транспортные свойства нанокомпозитных мембраны повышается при введении и концентрации. Установлено, что нанокомпозитные мембраны порта нанокомпозитных мембран и их устойчивость в процессе первапорации исследованы при разделении смесей этанол/вода различной концентрации. Установлено, что нанокомпозитные мембраны имеют более низкую удельную производительность, по сравнению с исходной мембраной, однако характеризуются значительно более высоким фактором разделения и большей устойчивостью в процессе дегидратации этилового спирта.

Ключевые слова: первапорация, нанокомпозитные мембраны, поливиниловый спирт, наночастицы диоксида кремния, дегидратация этанола, динамические мембраны **DOI:** 10.1134/S2218117222020043

введение

Традиционные методы разделения азеотропных водно-спиртовых смесей, таких как этанол/вода и изопропанол/вода, являются энергозатратными, дорогостоящими, экологически небезопасными, а их использование требует применения дополнительных реагентов. Альтернативным методом дегидратации спиртов является первапорация, в котором нивелируются все указанные выше недостатки традиционных методов разделения [1]. Первапорация представляет собой мембранный процесс, в котором разделение компонентов смеси происходит за счет испарения преимущественного одного из них через непористую мембрану. В настоящее время в первапорации, как и в других мембранных процессах, используются композиционные мембраны, состоящие из тонкого селективного слоя и мембраны-подложки, обычно ультра- или микрофильтрационной. Такая структура мембран обеспечивает высокую удельную производительность при сохранении селективности в процессе разделения. Композиционные мембраны получают такими методами, как нанесение при погружении [2], межфазная поликонденсация [3, 4], метод послойного нанесения [5, 6], полимеризация в плазме [7], химическое осаждение из паровой фазы [8], нанесение центрифугированием [9] и динамический метод [10, 11].

К динамическим относят мембраны, полученные нанесением селективного слоя фильтрацией водных полимерных или коллоидных растворов

через мембрану-подложку [12]. К преимуществам динамического метода получения композиционных мембран можно отнести небольшие количества требуемых реагентов, высокую скорость формирования мембраны; простоту реализации процесса; одностадийность; возможность варьирования толщины и структуры селективного слоя и, соответственно, свойств конечных композиционных мембран, а также возможность получать мембранные модули (первапорационные, нанофильтрационные, газоразделительные, модули для мембранных контакторов газ-жидкость) в одну стадию. Помимо этого, динамические мембраны можно получать в условиях, которые мало отличаются от условий дальнейшей эксплуатации [12-14].

При получении динамических мембран на их конечные свойства влияет множество параметров: материал мембраны-подложки и ее пористость, природа мембранообразующего вещества и размер его частиц, концентрация мембранообразующего вещества, давление и продолжительность нанесения селективного слоя [15]. Природа мембранообразующего соединения влияет не только на механическую прочность, но и на толщину селективного слоя динамической мембраны. Установлено, что увеличение концентрации мембранного материала, используемого для формирования селективного слоя, и небольшой размер его частиц способствуют увеличению толщины селективного слоя и, соответственно, уменьшению его удельной производительности. Композиционная мембрана при этом становится более механически устойчивой, однако, возможно, формирование неоднородной структуры селективного слоя [16]. Размер пор мембраны-подложки определяет класс динамической мембраны. Известно, что больший размер пор мембраны-подложки по сравнению с диаметром частиц негативно влияет на свойства динамических мембран [17].

Динамические мембраны могут быть получены в режиме тангенциальной [18, 19] или тупиковой [20] ультрафильтрации. Анализ литературы показал, что большинство динамических мембран были получены методом формирования селективного слоя в режиме тангенциальной ультрафильтрации [13, 21]. Однако, вопрос получения динамических мембран в режиме тупиковой ультрафильтрации практически не освещен. Установлено, что при нанесении селективного слоя в режиме тангенциальной ультрафильтрации скопотока непосредственно влияет рость на толщину динамической мембраны. Показано, что уменьшение скорости тангенциального потока приводит к увеличению толщины [22] и неоднородности [16] селективного слоя. Выявлено, что повышение трансмембранного давления способствует увеличению проницаемости веществ, содержащихся в фильтруемом растворе, а также уплотнению динамического слоя. Это приводит к образованию более тонкого и плотного динамического слоя [16, 22] и, следовательно, вызывает снижение удельной производительности.

Нанесение селективного слоя в тупиковом режиме ультрафильтрации может быть реализовано с помощью вакуума или повышенного давления. Следует отметить, что в литературе практически отсутствуют систематические исследования влияния условий формирования селективного слоя в режиме тупиковой ультрафильтрации на свойства и структуру мембран.

В настоящее время наблюдается рост числа исследований в области получения нанокомпозитных мембран. Введение гидрофильных наночастиц в полимерную матрицу приводит к гидрофилизации поверхности селективного слоя нанокомпозитных мембран, а также повышает удельную производительность в процессе первапорации при сохранении высокой селективности [23]. Полимерные нанокомпозитные мембраны получают диспергированием наночастиц в полимерной матрице мембраны [24]. Введение наночастиц в полимерную матрицу может приводить к изменению степени сшивки полимера, а также степени его кристалличности. Это приводит к увеличению свободного объема в матрице селективного слоя нанокомпозитной мембраны. Поскольку механизм разделения в процессе первапорации – механизм растворения-диффузии, важную роль здесь играет свободный объем и подвижность цепей полимерной матрицы. Наличие наночастиц в мембранной матрице нарушает упорядоченность полимерных цепей, что приводит к увеличению удельной производительности нанокомпозитных мембран [25].

Часто для получения нанокомпозитных мембран в качестве наполнителя используют такие наночастицы как оксид графена, цеолиты, оксиды металлов, углеродные молекулярные сита, углеродные нанотрубки, нанокристаллы целлюлозы, металл-органические каркасные соединения, а также наночастицы диоксида кремния [23, 25]. Диоксид кремния является широко распространенным материалом, который используется не только для модификации мембран для первапорации, но и для других мембранных процессов. Для обессоливания воды методом первапорации были разработаны мембраны поливиниловый спирт (ПВС)/малеиновая кислота/SiO₂ [26]. Установлено, что введение наночастиц SiO₂ в матрицу ПВС приводит к ее аморфизации, снижению степени набухания, гидрофилизации поверхности и улучшению термической устойчивости. Показано, что мембраны, модифицированные наночастицами SiO₂, характеризуются высокой производительностью, а коэффициент задержания соли достигает 99.5%. В [27] разработаны нанокомпозитные мем-



Рис. 1. СЭМ-микрофотографии селективного слоя (а) и скола ультрафильтрационной ПАН мембраны (б).

браны с селективным слоем на основе ПВС с добавками наночастиц SiO₂, нанесенным на пористую половолоконную мембрану-подложку на основе полисульфона методом погружения. Мембраны исследовали в процессе обессоливания воды методом первапорации. Показано, что полученные нанокомпозитные мембраны обеспечивают удельную производительность 20.6 кг м⁻² ч⁻¹ при коэффициенте задержания соли порядка 99.9%.

Для выделения фенолов из сточных вод в процессе первапорации разработаны нанокомпозитные мембраны полидиметилсилоксан (ПДМС)-SiO₂/поливинилиденфторид [28]. Установлено, что введение наночастиц диоксида кремния в слой ПДМС значительно улучшает механические свойства нанокомпозитных мембран. При оптимальных условиях получения нанокомпозитных мембран удельная производительность по фенолу составляет 6.55 г м $^{-2}$ ч $^{-1}$, а фактор разделения 2.59. Разработанные нанокомпозитные мембраны ПДМС-SiO₂/полифениленсульфон могут использоваться для выделения биобутанола из смеси ацетон/бутанол/этанол [29]. Установлено, что модификация наночастицами диоксида кремния приводит к повышению удельной производительности и селективности нанокомпозитных мембран, а достигнутые значения индекса эффективности первапорации (1958 г м⁻² ч⁻¹ для немодифицированной мембраны и 2532-16218 г м⁻² ч⁻¹ – для модифицированных SiO₂ мембран) свидетельствуют о том, что разработанные нанокомпозитные мембраны могут применяться для выделения биобутанола из смеси.

В данной работе разработаны новые динамические нанокомпозитные мембраны поливиниловый спирт (ПВС)-SiO₂/поли(акрилонитрилсо-метилакрилат) для дегидратации этанола в процессе первапорации. Особенность данных мембран заключается в том, что непористый селективный слой сформирован методом ультрафильтрации дисперсии наночастиц SiO₂ в водном растворе ПВС через пористую мембрану-подложку в тупиковом режиме.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве пористой мембраны-подложки при получении нанокомпозитных мембран использованы плоские армированные ультрафильтрационные мембраны на основе сополимера акрилонитрила и метилакрилата (поли(акрилонитрилсо-метилакрилат), ПАН, $M_n = 107000$ г моль⁻¹, соотношение звеньев акрилонитрила и метилакрилата – 92 : 8, ПО "Оргстекло" ВНИИСВ", РФ), разработанные Институтом физико-органической химии НАН Беларуси. Удельная производительность ПАН мембран составляет 140-200 л м⁻² ч⁻¹ ($T = 20^{\circ}$ С, P = 0.1 МПа, скорость перемешивания 200-300 об. мин⁻¹), коэффициент задержания поливинилпирролидона K-30 (M_n = = 40000 г моль⁻¹) - 80 - 85%, угол смачивания по воде $-40^{\circ} \pm 2^{\circ}$, размер пор -10-20 нм (рис. 1).

В качестве реагентов для приготовления модифицирующего раствора для нанесения непористого селективного слоя на пористую ультрафильтрационную подложку использованы поливиниловый спирт (ПВС, $M_n = 145000$ г моль⁻¹, содержание остаточных ацетатных групп – 0.2– 1.0%, абсолютная вязкость 4%-го водного раствора $\eta = 26-30$ мПа с, 17-99, Китай), глутаровый альдегид (ГА, 25%-ый водный раствор, Fluka, Германия) и концентрированная соляная кислота.

Методика приготовления водного раствора ПВС

Приготовление 1 мас. % водного раствора ПВС проводили на лабораторном стенде, включающем глицериновую баню, круглодонную колбу и верхнеприводную мешалку (IKA RW 20 Digital, Германия). Температура приготовления растворов составляла 80–90°С, длительность приготовления ~3 ч, скорость перемешивания 300–400 об. мин⁻¹.

Методика получения гидрозоля SiO₂

Синтез золя SiO₂ (содержание дисперсной фазы 2.0 мас. %, pH 2.7) осуществляли нейтрализа-



Рис. 2. Схема установки для формирования селективного слоя нанокомпозитных мембран в динамическом режиме: *1* – баллон с инертным газом, *2* – регулятор давления газа, *3* – фильтрационная ячейка, *4* – полимерный раствор, *5* – мембрана, *6* – фильтрат.

цией водного раствора силиката натрия (Na₂SiO₃) на сильнокислотном катионите C100 (Purolite), предварительно подготовленном и переведенным в H⁺-форму. Водный раствор Na₂SiO₃ с заданным содержанием SiO₂ приготовлен с использованием реактива Na₂SiO₃ аналитической чистоты (Sigma-Aldrich) и деионизованной воды (18.2 МОм см). Данный раствор Na₂SiO₃ пропускали через колонку с катионитом (объем – 300 мл, высота – 150 мм) с линейной скоростью 5 м ч⁻¹ и получали золь SiO₂. Методом лазерного светорассеяния и электрофореза (Zetasizer ZS Nano, Malvern Pananalytical, Великобритания) установлено, что средний размер частиц наночастиц SiO₂ в гидрозоле составил 43 нм, а дзета-потенциал (ξ) – –10.6 мВ.

Методика получения дисперсии наночастиц SiO₂ в растворе ПВС

Дисперсии наночастиц в водном растворе полимера получали путем внесения в разбавленный раствор ПВС рассчитанного количества SiO₂. Полученную дисперсию перемешивали на магнитной мешалке в течение 30 мин при скорости перемешивания 200 об. мин⁻¹. После этого раствор

Таблица 1. Обозначение нанокомпозитных мембран с добавками наночастиц SiO_2

Обозначение мембраны	Концентрация наночастиц SiO ₂ , мас.% от массы ПВС		
M-0	_		
M-5	5		
M-10	10		
M-15	15		
M-20	20		
M-25	25		

обрабатывали ультразвуком (ультразвуковая ванна, Ultron, Польша, $v = 21 \ \kappa \Gamma \mu$) в течение 30 мин.

Методика получения композиционной мембраны ПВС/ПАН и нанокомпозитных мембран ПВС-SiO₂/ПАН

Формирование селективного слоя на ультрафильтрационной ПАН мембране-подложке проводили в режиме тупиковой ультрафильтрации раствора ПВС и дисперсии ПВС-SiO₂ с добавками сшивающего агента (глутарового альдегида) и катализатора (соляной кислоты) при давлении 0.3 МПа и температуре 20°С в течение 5 мин в специально сконструированной фильтрационной ячейке с увеличенным резервуаром (400 мл) для питающего раствора. Концентрации глугарового альдегида и соляной кислоты составляла 0.06 и 0.5 мас. % соответственно. Ячейка с увеличенным объемом использована для нивелирования изменения концентрации раствора ПВС при фильтрации. Рабочая площадь мембран составляла 22.4 см². Условия получения мембран были выбраны в соответствии с ранее полученными данными [12]. Предварительно исходные ультрафильтрационные мембраны-подложки промывали дистиллированной водой (200-300 мл) при давлении 0.1 МПа и температуре 20°С. Схема установки для нанесения селективного слоя нанокомпозитных мембран в динамическом режиме приведена на рис. 2.

Массовую долю наночастиц SiO_2 в дисперсии рассчитывали по отношению к массе ПВС. После нанесения селективного слоя нанокомпозитные мембраны сушили в течение 16 ч при температуре 50°С. Обозначения мембран приведены в табл. 1.

Методы исследования структуры мембран

Структура мембран исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Phenom Pro (Thermo Fisher Scientific Inc., CIIIA). Сколы композиционных мембран были получены методом криогенного разлома в жидком азоте с последующим нанесением слоя золота. Структуру поверхности мембран исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на NT-206 (ОДО "Микротестмашины", Республика Беларусь) с использованием стандартных кремниевых кантилеверов NSC 11 А жесткостью 3 Н · м⁻¹ (MikroMasch, Эстония). Среднеарифметическую шероховатость (R_a), среднеквадратичное отклонение по Z (среднеквадратичная шероховатость, R_a) определяли на областях сканирования 5 × 5 мкм разрешение 256 пикселей × 256 пикселей. Угол смачивания поверхности селективного слоя композиционных мембран по воде определяли мето-



Рис. 3. Схема вакуумной первапорации: *1* – термостатируемая емкость с исходной смесью, *2* – перистальтический насос, *3* – первапорационная ячейка, *4* – мембрана, *5* – ловушки с жидким азотом, *6* – вакуумметр, *7* – вакуумный насос.

дом лежащей капли с использованием гониометра LK-1 (Открытая наука, Россия).

Исследование транспортных свойств мембран в процессе первапорации

Транспортные свойства мембран исследовали в процессе вакуумной первапорации смеси этанол/вода с содержанием воды в исходной смеси от 10 до 80 мас. % с использованием проточной ячейки (рис. 3). Разделяемую смесь в емкости 1 нагревали в термостате до $T = 34^{\circ}$ С. Емкость с помощью шлангов и быстроразъемных соединений подключена к перистальтическому насосу 2, который подает разделяемую смесь со скоростью 200-300 мл мин⁻¹ в первапорационную ячейку 3. Исходная разделяемая смесь циркулирует по закрытому контуру и первапорация осуществляется в тангенциальном режиме. Подмембранное пространство связано с приемной колбой 5, которая погружена жидкий азот и в которой происходит конденсация паров пермеата. Диффузия молекул компонентов разделяемой смеси через непористую мембрану происходит из-за образования градиента их концентраций вследствие создания высокой разности давлений в надмембранном и подмембранном пространстве с помощью вакуумного насоса 7. Остаточное давление на выходной поверхности мембраны составляет менее 1 кПа и контролируется вакуумметром 6.

Удельную производительность (J, г м⁻² ч⁻¹) мембран в процессе первапорации рассчитывали по уравнению (1):

$$J = \frac{1}{A} \frac{\Delta m}{\Delta t},\tag{1}$$

где Δm — масса пермеата, г, А — эффективная площадь мембраны, м², Δt — временной интервал, ч.

Для расчета фактора разделения использовали формулу (2):

$$\beta = \frac{Y_i / (1 - Y_i)}{X_i / (1 - X_i)},$$
(2)

где X_i и Y_i – содержание воды в исходной смеси и в пермеате, соответственно.

Состав исходной смеси и пермеата анализировали с использованием газового хроматографа с детектором по теплопроводности Кристалл 5000 (Хроматек, РФ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом лазерного светорассеяния исследованы размеры и заряд поверхности наночастиц в водном растворе ПВС в зависимости от концентрации SiO_2 (табл. 2).

Выявлено, что размер наночастиц SiO₂ при диспергировании в 1 мас. % растворе ПВС суще-

Таблица 2. Средний размер и дзета-потенциал наночастиц SiO₂ в 1 мас. % водном растворе ПВС

Доля SiO ₂ , мас. % (от массы ПВС)	Размер частиц, нм	Дзета потенциал, мВ
5	65	-2.34
10	68	-2.41
15	63	-2.88
20	65	-3.50
25	70	-3.80

МЕМБРАНЫ И МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ том 12 № 2 2022



Рис. 4. СЭМ-микрофотографии селективного слоя нанокомпозитных ПВС-SiO₂/ПАН мембран.

ственно увеличивается по сравнению с размером частиц в исходном гидрозоле (43 нм). Это связано с формированием оболочки из макромолекул ПВС вокруг наночастиц SiO₂ вследствие образования водородных связей между гидроксильными группами ПВС и силанольными группами наночастиц диоксида кремния. Установлено, что средний размер наночастиц SiO₂ практически не зависит от концентрации SiO₂ и ПВС в растворе (табл. 2). Показано, что диспергирование наночастиц в растворе ПВС приводит к снижению абсолютного значения дзета-потенциала по сравнению с их зарядом в исходном гидрозоле (-10.6 мB). Это является следствием экранирования заряда поверхности наночастиц оболочкой из макромолекул ПВС. Установлено, что введение большего количества наночастиц диоксида кремния в водный раствор ПВС приводит к повышению абсолютного значения дзета-потенциала наночастиц, вследствие повышения суммарного отрицательного заряда наночастиц и, следовательно, снижения степени экранирования макромолекулами ПВС.

На рис. 4 представлены сколы нанокомпозитных мембран, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Исследование структуры мембран методом СЭМ показало, что толщина непористого селективного слоя нанокомпозитных мембран существенно увеличивается при введении наночастиц SiO₂ в селективный слой (рис. 4). Кроме того, установлено, что максимум толщины селективного слоя наблюдается для мембраны с концентрацией наночастиц SiO₂ в селективном слое 10 мас. % (9 мкм). При последующем увеличении концентрации наночастиц SiO_2 в селективном слое толщина селективного слоя несколько снижается и остается постоянной (6 мкм).

Наличие максимума толщины селективного слоя при повышении концентрации наночастиц SiO₂ обусловлено, вероятно, формированием более рыхлой структуры слоя при данном соотношении полимер:наночастицы. Последующее увеличение концентрации приводит к уплотнению структуры селективного слоя, по-видимому, вследствие образования большего количества водородных связей между цепями полимера и наночастицами SiO₂.

Детальный анализ изменения структуры селективного слоя в результате инкорпорирования наночастиц диоксида кремния проведен методом методом атомно-силовой микроскопии (ACM). На рис. 5 представлены изображения структуры поверхности селективного слоя нанокомпозитных мембран, полученные методом ACM.

Исследование методом методом ACM показало, что исходная топография поверхности селективного слоя полимерной мембраны характеризуется сетчатой структурой (рис. 5). На поверхности селективного слоя мембраны присутствуют углубления и возвышения. Выявлено, что при концентрации SiO₂ 5 мас. % наночастицы неравномерно распределены по поверхности, установлено наличие одиночных агрегатов диаметром 100-150 нм, значения шероховатости поверхности увеличиваются по сравнению с исходной мембраной (табл. 3). Дальнейшее увеличение концентрации наночастиц приводит к заполнению межмолекулярного полимерного простран-



Рис. 5. Изображения поверхности селективного слоя нанокомпозитных мембран ПВС-SiO₂/ПАН, полученные методом ACM.

ства и к уплотнению селективного слоя. При этом значения шероховатости практически не изменяются. В результате введения наночастиц с концентрацией от 15 до 25 мас. % формируются ярковыраженные глобулярные образования на поверхности селективного слоя, размер которых увеличивается до 250-350 нм, что и обуславливает увеличение значений шероховатости при больших концентрациях наночастиц SiO₂ в селективном слое (табл. 3).

Степень гидрофильности поверхности селективного слоя мембран определяли измерением угла смачивания по воде методом лежащей капли (табл. 3). Установлено, что введение наночастиц диоксида кремния и увеличение их концентрации приводит к уменьшению угла смачивания по воде по сравнению с исходной мембраной. Это обусловлено тем, что в структуре гидрофильных наночастиц SiO₂ присутствуют силанольные группы, которые могут образовывать водородные связи с молекулами воды. Более высокое значение угла смачивания по воде для мембраны M-25 обусловлено более высокой степенью шероховатости поверхности селективного слоя по сравнению с остальными нанокомпозитными мембранами.

Транспортные свойства нанокомпозитных мембран изучали при дегидратации этилового спирта в процессе первапорации. Для исследования устойчивости полученных мембран варьировали содержание воды (10, 20, 50, 80 и 100 мас. %) в исходной смеси.

Показано, что удельная производительность нанокомпозитных мембран уменьшается, а содержание воды в пермеате увеличивается при увеличении концентрации наночастиц SiO₂ в селективном слое (рис. 6а). При этом, как удельная производительность, так и содержание воды в пермеате выходят на плато при концентрации наночастиц 10 мас. % относительно массы ПВС. Снижение удельной производительности нанокомпозитных мембран с введением наночастиц SiO₂ является результатом повышения толщины селективного слоя (рис. 4). На рис. 56 представлены зависимости парциальных потоков компонентов разделяемой смеси и фактора разделения от концентрации наночастиц диоксида кремния в селективном слое. Установлено, что введение на-

Таблица 3. Параметры шероховатости поверхности и контактный угол смачивания по воде селективного слоя нанокомпозитных мембран ПВС-SiO₂/ПАН

Обозначение мембран	Доля SiO ₂ , мас. %	R _a , nm	R _q , nm	Угол смачивания, °
M-0	0	0.6	0.7	83
M-5	5	1.0	1.3	79
M-10	10	0.9	1.1	70
M-15	15	1.5	2.0	69
M-20	20	1.9	2.4	69
M-25	25	2.4	3.1	75



Рис. 6. Транспортные характеристики нанокомпозитных мембран ПВС-SiO₂/ПАН при разделении смеси 90 мас. % этанола/10 мас. % воды в процессе первапорации.

ночастиц SiO₂ в селективный слой незначительно изменяет парциальный поток по воде по сравнению с потоком немодифицированной мембраны. Однако, удельная производительность по этанолу в случае нанокомпозитных мембран ПВС-SiO₂/ПАН (М5-М25) значительно снижается по сравнению с удельной производительностью немодифицированной композиционной мембраны M-0. Уменьшение удельной производительности по этанолу может быть связано с увеличением гидрофильности селективного слоя (табл. 3) при введении наночастиц диоксида кремния, что увеличивает сорбцию молекул воды на поверхности селективного слоя. Скорость диффузии более крупных молекул этанола через селективный слой может уменьшаться также вследствие дополнительного структурирования за счет образования водородных связей между силанольными группами диоксида кремния и гидроксильными группами поливинилового спирта. Установлено, что фактор разделения для нанокомпозитной мембраны М-5 незначительно выше значения для М-0. Однако, при введении более высокой концентрации наночастиц в селективный слой фактор разделения повышается в 9-12 раз по сравнению с немодифицированной мембраной. Увеличение фактора разделения обусловлено уменьшением парциального потока этанола при практически неизменном парциальном потоке воды.

Сопоставление транспортных свойств мембран, полученных в данной работе, с аналогами – композиционными мембранами ПВС-SiO₂/ПАН, полученными в [30] формированием селективного слоя путем полива и модифицированными мезопористыми частицами SiO₂, показало, что последние обладают более высокой удельной производительностью (до 1193 г м⁻² ч⁻¹), однако существенно уступают по селективности. Максимальные значения фактора разделения составили 73 и 42 соответственно. Это обусловлено формированием более плотного селективного слоя ПВС при повышенном давлении.

На рис. 7 представлены результаты исследования устойчивости композиционной мембраны ПВС/ПАН (М-0) и нанокомпозитной мембраны М-20 в процессе первапорации при различном содержании воды в исходной смеси. Показано, что удельная производительность повышается (рис. 7a), а содержание воды в пермеате снижается (рис. 7b) при повышении воды в исходной смеси как в случае исходной, так и модифицированной SiO₂ мембран вследствие набухания селективного слоя.

Установлено, что нанокомпозитная мембрана М-20 характеризуется значительно более низкими значениями удельной производительности по сравнению с немодифицированной мембраной М-0 во всем исследуемом диапазоне составов исходных смесей. При этом мембрана М-20 обладает значительно большей селективностью даже при содержании воды в исходной смеси 80 мас. % (воды в пермеате – 58%, для М-0 – 32%).

Из рис. 7*в* видно, что поток по воде для мембраны M-0 слабо снижается, а для модифицированной мембраны M-20 слабо повышается при увеличении содержания воды в исходной смеси. Установлено, что поток по этанолу для немодифицированной M-0 мембраны значительно выше, чем в случае нанокомпозитной M-20 мембраны (рис. 7*г*) при всех исследуемых составах разделяемой смеси. Установлено, что поток по этанолу увеличивается как для мембраны M-0, так и для M-20 с повышением содержания воды в исходной смеси в, что является следствием набухания селективного слоя мембран в процессе разделения водно-спиртовой смеси.



Рис. 7. Общая удельная производительность (*a*), содержание воды в пермеате (*б*) и парциальные потоки компонентов исходной смеси (*в*, *г*) исходной М-0 и модифицированной М-20 мембран в зависимости от содержания воды в исходной смеси.

Таким образом, мембраны, модифицированные наночастицами SiO₂, характеризуются значительно большей селективностью, а также устойчивостью транспортных свойств в процессе разделения смеси этанол/вода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены новые нанокомпозитные мембраны с подложкой из поли(акрилонитрил-со-метилакрилата) и селективного слоя, сформированного ультрафильтрацией водного раствора ПВС с различным содержанием наночастиц SiO₂. Впервые установлено влияние концентрации наночастиц SiO₂ в селективном слое на основе ПВС на структуру, транспортные свойства и устойчивость динамических нанокомпозитных мембран в процессе первапорации смеси этанол/вода. Методом СЭМ показано, что введение наночастиц SiO₂ приводит к увеличению толщины селективного слоя мембран, причем максимальная толщина селективного слоя получена из дисперсии с 10 мас. % наночастиц SiO_2 от массы ПВС. Установлено, что введение наночастиц приводит к повышению шероховатости поверхности и снижению угла смачивания по воде селективного слоя нанокомпозитных мембран.

Установлено, что нанокомпозитные мембраны характеризуются более низкой удельной производительностью и значительно более высокой селективностью при разделении смеси 90 мас. % этанола/10 мас. % воды. Выявлено, что удельная производительность нанокомпозитных мембран снижается, а содержание воды в пермеате увеличивается при повышении концентрации наночастиц в растворе. Показано, что полученные нанокомпозитные мембраны обладают более высокой устойчивостью к набуханию в воде по сравнению с исходной мембраной, что обусловливает значительно более высокую селективность в процессе первапорации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Liu G., Jin W. Pervaporation membrane materials: Recent trends and perspectives // J. Membrane Science. 2021. 119557.
- 2. Liu Q., Li Y., Li Q., Liu G., Liu G., Jin W. Mixed-matrix hollow fiber composite membranes comprising of PE-BA and MOF for pervaporation separation of ethanol/water mixtures // Sep. Purif. Technol. 2019. V. 214. P. 2–10.

https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.01.050

- 3. Li P., Shen K., Zhang T., Ding S., Wang X. High-performance polvamide composite membranes via doubleinterfacial polymerizations on a nanofibrous substrate for pervaporation dehydration // Separation and Purification Technology. 2021. V. 257. P. 117927.
- 4. Sun H., Luo X., Liu J., Li G., Zhang Y., Li P., Niu Q.J. Novel thin-film composite pervaporation membrane with controllable crosslinking degree for enhanced water/alcohol separation performance // Separation and Purification Technology. 2020. V. 234. P. 116027.
- 5. Halakoo E., Feng X. Layer-by-layer assembly of polyethyleneimine/graphene oxide membranes for desalination of high-salinity water via pervaporation // Separation and Purification Technology. 2020. V. 234. P. 116077.
- 6. Liu G., Jiang Z., Chen C., Hou L., Gao B., Yang H., ..., Cao X. Preparation of ultrathin, robust membranes through reactive layer-by-layer (LbL) assembly for pervaporation dehydration // J. Membr. Sci. 2017. V. 537. P. 229-238.
- 7. Villegas M., Romero A.I., Parentis M.L., Vidaurre E.F.C., Gottifredi J.C. Acrylic acid plasma polymerized poly(3-hydroxybutyrate) membranes for methanol/MTBE separation by pervaporation // Chem. Eng. Res. Des. 2016. V. 109. P. 234–248. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.01.018
- 8. Li J., Nguyen Q.T., Zhou L.Z., Wang T., Long Y.C., *Ping Z.H.* Preparation and properties of ZSM-5 zeolite membrane obtained by low-temperature chemical vapor deposition // Desalination. 2002. V. 147(1-3). P. 321–326.

https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00559-3

- 9. Li M., Wang J., Zhou S., Xue A., Wu F., Zhao Y. Polvacrylonitrile-supported self-aggregation crosslinked poly (vinyl alcohol) pervaporation membranes for ethanol dehydration // Eur. Polym. J. 2020. V. 122. P. 109359. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.109359
- 10. Zhang G., Yan H., Ji S., Liu Z. Self-assembly of polyelectrolyte multilayer pervaporation membranes by a dynamic layer-by-layer technique on a hydrolyzed polyacrylonitrile ultrafiltration membrane // J. Membr. Sci. 2007. V. 292(1-2). P. 1-8. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.11.023
- 11. Guo J., Zhang G., Wu W., Ji S., Oin Z., Liu Z. Dynamically formed inner skin hollow fiber polydimethylsiloxane/polysulfone composite membrane for alcohol permselective pervaporation // Chem. Eng. J. V. 158(3).

2010. P. 558-565. https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.01.053.3

- 12. Бурть Е.С., Плиско Т.В., Бильдюкевич А.В., Ли Г., Куява И., Шишонок М.В., Куявский В. Влияние давления при формировании селективного слоя на структуру и свойства динамических композиционных мембран для первапорации // Доклады Национальной академии наук Беларуси. 2021. Т. 65. № 4. C. 431-438.
- 13. Ji S. Evaluations of polyelectrolyte multilayer membranes assembled by a dynamic layer-by-layer technique / S. Ji [et al.] // Desalination. 2008. V. 234. P. 300-306.
- 14. Liu C. Enhanced hollow fiber membrane performance via semi-dynamic layer-by-layer polyelectrolyte inner surface deposition for nanofiltration and forward osmosis applications / C. Liu, L. Shi, R. Wang // React. Funct. Polvm. 2015. V. 86. P. 154-160.
- 15. Anantharaman A., Chun Y., Hua T., Chew J.W., Wang R. Pre-deposited dynamic membrane filtration – A review // Water Research. 2020. V. 173. P. 115558.
- 16. Pan Y., Wang W., Wang W., Wang T. Prediction of particle deposition and layer growth in the preparation of a dynamic membrane with cross-flow microfiltration // RSC Adv. 2015. V. 5(108). P. 89015-89024. https://doi.org/10.1039/C5RA14572D
- 17. Johnson J.S., Kraus K.A., Fleming S.M., Cochran H.D., Perona J.J. Hyperfiltration studies XIV Porous tubes precoated with filteraids as supports for dynamically formed membranes // Desalination. 1968. V. 5(3). P. 359-369. https://doi.org/10.1016/S0011-9164(00)80108-3

- 18. Zhang G., Gu W., Ji S., Liu Z., Peng Y., Wang Z. Preparation of polyelectrolyte multilayer membranes by dynamic layer-by-layer process for pervaporation separation of alcohol/water mixtures // J. Membr. Sci. 2006. V. 280(1-2). P. 727-733. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.02.031
- 19. Zhang G., Gao X., Ji S., Liu Z. One-step dynamic assembly of polyelectrolyte complex membranes // Mater. Sci. Eng. C. 2009. V. 29(6). P. 1877-1884. https://doi.org/10.1016/j.msec.2009.02.015
- 20. Na L., Zhongzhou L., Shuguang X. Dynamically formed poly (vinyl alcohol) ultrafiltration membranes with good anti-fouling characteristics // J. Membr. Sci. 2000. V. 169(1). P. 17-28. https://doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00327-0
- 21. Zhang G., Song X., Ji S., Wang N., Liu Z. Self-assembly of inner skin hollow fiber polyelectrolyte multilayer membranes by a dynamic negative pressure layer-bylayer technique // J. Membr. Sci. 2008. V. 325(1). P. 109-116.

https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.07.016

- 22. Wu S.E., Hwang K.J., Cheng T.W., Lin Y.C., Tung K.L. Dynamic membranes of powder-activated carbon for removing microbes and organic matter from seawater // J. Membr. Sci. 2017. V. 541. P. 189-197. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.07.006
- 23. George D.R., Tyni S., Elizabeth A., Nair A.K. Polymer nanocomposite membranes for pervaporation desali-

МЕМБРАНЫ И МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ Nº 2 2022 том 12

nation process / In Polymer Nanocomposite Membranes for Pervaporation // Elsevier. 2020. P. 175–199.

- Prihatiningtyas I., Van der Bruggen B. Nanocomposite pervaporation membrane for desalination // Chemical Engineering Research and Design. 2020. V. 164. P. 147–161.
- 25. Wahab M.S.A., Ghazali A.A., Abd Ghapar N.F., Abd Rahman S., Samah R.A. Thin Film Nanocomposite (TFNC) Membranes: Future Direction of TFNC Synthesis for Alcohol Dehydration // Surfaces and Interfaces. 2021. P. 101165.
- Xie Z., Hoang M., Duong T., Ng D., Dao B., Gray S. Sol-gel derived poly (vinyl alcohol)/maleic acid/silica hybrid membrane for desalination by pervaporation // J. Membr. Sci. 2011. V. 383(1–2). P. 96–103.
- 27. Chaudhri S.G., Chaudhari J.C., Singh P.S. Fabrication of efficient pervaporation desalination membrane by reinforcement of poly (vinyl alcohol)-silica film on po-

rous polysulfone hollow fiber // J. Applied Polymer Science. 2018. V. 135(3). P. 45718.

- Li D., Yao J., Sun H., Liu B., Li D., van Agtmaal S., Feng C. Preparation and characterization of SiO₂/PDMS/PVDF composite membrane for phenols recovery from coal gasification wastewater in pervaporation // Chemical Engineering Research and Design. 2018. V. 132. P. 424–435.
- Çalhan A., Deniz S., Kujawski W., Kujawa J., Knozowska K., Hasanoğlu A. Silica Filled Polyphenylsulfone/Polydimethylsiloxane Composite Membranes for Pervaporation Separation of Biobutanol from ABE Mixtures // Chemical Engineering and Processing-Process Intensification. 2020. V. 156. P. 108099.
- Flynn E.J., Keane D.A., Tabari P.M., Morris M.A. Pervaporation performance enhancement through the incorporation of mesoporous silica spheres into PVA membranes // Separation and Purification Technology. 2013. V. 118. P. 73–80.

Preparation and Study of Dynamic Nanocomposite PVA-SiO₂/PAN Membranes for Ethanol Dehydration *via* Pervaporation

K. S. Burts^{1, *}, T. V. Plisko¹, V. G. Prozorovich², G. B. Melnikova³, A. I. Ivanets², and A. V. Bildyukevich¹

¹Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, 220072 Belarus ²Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, 220072 Belarus ³Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, 220072 Belarus *e-mail: katyaburt@gmail.com

Novel dynamic nanocomposite membranes for pervaporation were developed. Membrane selective layer was formed *via* ultrafiltration of polyvinyl alcohol/SiO₂ aqueous dispersion in the dead-end mode through porous poly(acrylonitrile-co-methylacrylate) membrane. It was found that nanocomposite membranes obtained by the introduction of 10 wt. % SiO₂ are characterized by the maximum selective layer thickness. The roughness and hydrophilicity of the nanocomposite membrane selective layer surface were shown to increase with the addition of nanoparticles into the selective layer. Nanocomposite membrane performance and stability in pervaporation were studied during the separation of ethanol/water mixtures of different concentrations. It was found that nanocomposite membranes have lower flux compared to the reference membrane, but they are characterized by a significantly higher selectivity and stability in ethanol dehydration.

Keywords: pervaporation, nanocomposite membrane, polyvinyl alcohol, silica nanoparticles, ethanol dehydration, dynamic membranes