

ФОРМУВАННЯ УЛЬТРАФІЛЬТРАЦІЙНИХ ПОЛІАКРИЛОНІТРИЛЬНИХ МЕМБРАН ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЇХНІХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

Розроблено метод формування ультрафільтраційних поліакрилонітрильних (ПАН) мембран із розчину в диметилформаміді методом інверсії фаз. Показано, що розділювальні характеристики сформованих мембран залежать від концентрації розчину полімеру, теплової обробки та тривалості витримування формувального розчину на повітрі. Встановлено, що зменшення концентрації ПАН у формувальному розчині призводить до утворення високопродуктивних мікрофільтраційних мембран, натомість високі концентрації ПАН у формувальних розчинах обумовлюють утворення дрібнопористих ультрафільтраційних мембран. Досліджено вплив умов формування мембран на водонепроникність та селективність отриманих мембран щодо нейногенних речовин, а саме - поліетиленгліколю (ПЕГ).

Вступ

Вибір фільтраційних мембран для розділення та концентрування розчинів (зворотного осмосу, нано-, ультра- та мікрофільтрації) значно залежать від того, які завдання та умови процесу розділення повинні бути виконані, тому кожен процес розділення вимагає розробки та одержання мембрани з відповідними показниками продуктивності та селективності [1]. Серед методів формування полімерних мембран широко вживаним є одержання полімерних мембран методом інверсії фаз із розчинів полімеру, з використанням якого утворюється пориста структура - мембрана, що виконує роль «сита» із відповідним розподілом пор за розміром [2]. Властивості мембран, одержаних методом інверсії фаз, залежать від таких параметрів: природи полімеру, складу поливального розчину, вмісту пороутворювачів, часу витримування рідкої плівки на повітрі, складу та температури коагуляційної ванни, часу та температури термічної обробки полімерної плівки [3].

Для приготування полімерних мембран широко використовуються гідрофобні матеріали - поліетилен (ПЕ), поліпропілен (ПП), політерафторетилен (ПТФЕ), полісульфон (ПС), полівінілденфторид (ПВФ) та інші. Однак як перевагою, так і вадою таких хімічно стабільних органічних мембран є гідрофобність їхнього матеріалу, оскільки вона зменшує можливості їх використання для очищення води через забруднення гідрофобної поверхні органічними сполуками, такими як білки, амінокислоти, гумінові кислоти, колоїдні розчини органічних речовин тощо [4].

Рациональною альтернативою гідрофобним матеріалам для виготовлення мембран є використання гідрофільних або малогідрофільних полімерів, які мають високі показники селективності та стійкості в агресивних середовищах. Одним із таких полімерів є поліакрилонітрил (рис. 1).

Поліакрилонітрил (ПАН) - це доволі перспективний мембранний полімер завдяки тому, що він середньогідрофільний, хімічно стійкий до дії агресивних середовищ, має високу пористість, продуктивність та селективність у процесах ультрафільтрації, мікрофільтрації водних розчинів, а також у зворотному осмосі [5]. Унікальні гідрофобні властивості мембран з ПАН у процесі розділення білків і ферментів та інших водних розчинів забезпечують високу стійкість до дії водно-масляних емульсій, колоїдного заліза і водночас мають низький забруднювальний ефект при очищенні води [6]. Наявність ціанідних груп дозволяє створити бактерицидні мембрани, що відіграє неабияку роль у використанні мембран. Проте мембрани з ПАН менш стійкі до дії сильних кислот та лугів. Ще однією вадою ПАН поверхні є ламкість при висиханні, оскільки волога виконує роль пластифікатора [7, 8].

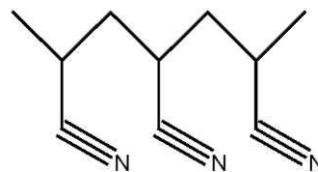


Рис. 1. Структура поліакрилонітрилу

У зв'язку з викладеним вище метою цієї праці було розроблення методів формування тонкопористих поліакрилонітрильних ультрафільтраційних мембран з високим показником водопроникності та селективності. Крім цього, завдання включало визначення оптимальних параметрів концентрації полімеру, тривалість випаровування розчинника із верхнього шару полімерного розчину та температуру ванни для термообробки.

Матеріали і методи

Формування мембран

Для формування мембран використовували поліакрилонітрил PAN 40000 (Білорусія). Як пороутворювач використовували поліетиленгліколь (ПЕГ) з молекулярною масою 400 («LOBA FEINCHEMIE», Австрія), як розчинник - N,N-диметилфосфамід (ДМФА). Для отримання розчинів розчинник переганяли при 100 °С.

Формування мембран проводили у такій послідовності: 1) вводили у розчинник необхідну кількість ПЕГ, якщо мембрану готували із пороутворювачем; 2) розчиняли полімер (сухий ПАН вносили в колбу із ДМФА та ретельно розмішували магнітною мішалкою з підігрівом при 60 °С до одержання однорідного за густиною розчину; приготовлений розчин ПАН у ДМФА витримували у термостаті при 40 °С протягом доби. Одержаний розчин ретельно розмішували магнітною мішалкою з підігрівом до одержання однорідного за густиною розчину); 3) застосовували вакуумне фільтрування розчину полімеру; 4) поливальный розчин полімеру при 30 °С виливали на скло за допомогою формувального ножа (товщина шару розчину полімеру на склі 0,25 мм); 5) частково випаровували розчинник з поверхні полімерного розчину протягом 0-90 секунд; 6) після цього плівку разом зі склом занурювали у воду з температурою $t = 22 \pm 2$ °С (коагуляційна ванна), де нерозчинний у воді ПАН осаджувався у вигляді мембрани. Після осадження мембрану витримували в дистильованій воді при 70 °С від 5 до 30 хв.

Методика визначення коефіцієнта затримки мембран

Для визначення коефіцієнта затримки мембран використовували поліетиленгліколь з молекулярною масою 35 000 (фірма «Fluka») з його водного розчину концентрацією 2,5 кг/м³. Концентрацію ПЕГ у початковому розчині та фільтраті визначали на інтерферометрі ЛІР-2-УХЛ 4.2.

Дослідження водопроникності та селективності

Для дослідження водопроникності та селективності сформованих мембран використовували стандартну циліндричну комірку непроточного типу Amicon 8200 (виробництво Millipore Corporation, USA).

Експериментальна частина

Більшість мембран, які використовують сьогодні, отримано шляхом інверсії фаз, а саме - осадженням шляхом занурення. Основною вимогою до полімеру, який використовують для виготовлення мембрани, є його розчинність у певному розчиннику й абсолютна нерозчинність в іншому.

Зважати також треба на те, що отримана мембрана повинна відповідати заданим характеристикам - мати асиметричну морфологію, велику кількість, бажано, прямих пор при відносно малому їх радіусі. Отож на структуру мембрани впливають вибір полімеру (особливе значення має маса полімеру), системи розчинник/нерозчинник, склад поливального розчину, склад і температура коагуляційної ванни, час та умови випаровування розчинника з поверхні плівки перед зануренням, додавання різних низько- та високомолекулярних компонентів до поливального розчину [3, 9].

У нашому випадку було використано полімер поліакрилонітрил із молекулярною масою 40 000. Цей полімер гідрофільний завдяки наявності на поверхні полярних нітрильних груп C=N. Однак в науковій літературі нами не знайдено відомостей про особливості виготовлення мембран методом інверсії фаз, а саме - про вплив температури, час витримання на повітрі та концентрацію розчинів.

Отже, нами було досліджено вплив концентрації полімеру у формувальному розчині (табл. 1).

Таблиця 1. Залежність водопроникності (J_V , л · м² · год⁻¹) та коефіцієнта затримки ПЕГ³⁵⁰⁰⁰ (R, %) мембран від співвідношення компонентів формувальної суміші (AP = 100 КПа, температура коагуляційної ванни $t = 22 \pm 2$ °С, тривалість витримання поливального розчину на повітрі - 60 с)

Вміст ПАН у поливальному розчині, %	Вміст ПЕГ у поливальному розчині, %	J_V , л · м ² · год ⁻¹	R, %
10	0	1592	0
	5	1645	0
12	0	375	1
	5	213	0
14	0	177	11
	5	130	1
15	0	-	-
	1	-	-

Як видно з табл. 1, збільшення концентрації ПАН призводить до зменшення об'ємного потоку води крізь мембрани та зростання коефіцієнта затримки ПЕГ³⁵⁰⁰⁰ сформованих мембран. При введенні ПЕГ як пороутворювача селективність значно знижується, при цьому продуктивність мембран майже не змінюється. Це підтверджує той факт, що мембрани ПАН, одержані методом інверсії фаз, є досить пористими і використання додаткових пороутворювачів є необов'язковим. Із розчину 15 %-ного ПАН сформувати мембрану шляхом витягування плівки полімеру не вдалося внаслідок високої в'язкості розчину. Найвищим коефіцієнтом затримки ПЕГ характеризується мембрана, отримана з розчину ПАН із співвідношенням компонентів ПАН: ДМФА = 14:86 без пороутворювача. Тому подальші дослідження проводили на мембранах із такими параметрами - $J_v = 177 \text{ л} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$, $R_{\text{ПЕГ}^{35000}} = 11 \%$.

Вивчення залежності об'ємного потоку води та коефіцієнта затримки ПЕГ³⁵⁰⁰⁰ сформованої поліакрилонітрильної мембрани від робочого тиску свідчить, що із зростанням тиску водопроникність отриманої мембрани прямо пропорційно збільшується (рис. 2). При цьому коефіцієнт затримки ПЕГ³⁵⁰⁰⁰ знижується. Зважаючи на те, що ПЕГ - це водорозчинні нейоногенні речовини, які слабо адсорбуються на мембранах; і при їх фільтрації відсутні електрохімічні взаємодії, а також при малих концентраціях практично не проявляються ефекти гелеутворення, деформації й орієнтації макромолекулярних клубків [1], то падіння селективності можна пояснити тим, що при збільшенні робочого тиску і, відповідно збільшенні трансмембранного потоку відбувається розгортання та випрямлення молекул ПЕГ. Це, в свою чергу, зумовлює проникнення ПЕГ крізь пори мембрани та, відповідно, знижує коефіцієнт затримки.

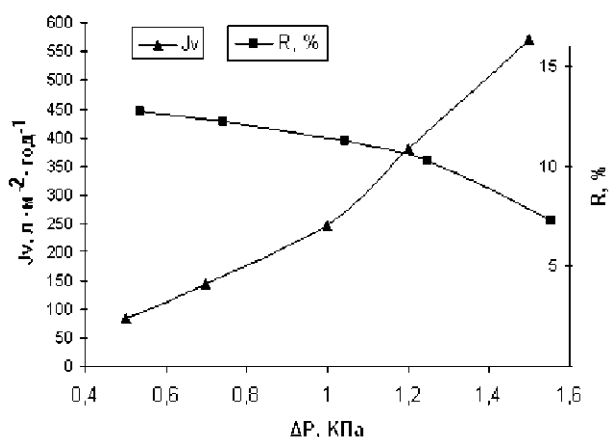


Рис. 2. Залежність величини об'ємного потоку води (J_v , $\text{л} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{год}^{-1}$) крізь поліакрилонітрильну мембрану та її селективності (R , %) від робочого тиску (ΔP , КПа). Співвідношення компонентів формувального розчину ПАН:ДМФА = 14:86, час витримування на повітрі 60 с.

Вивчення впливу тривалості витримування на повітрі поливального розчину, в результаті чого відбувається часткове випаровування розчинника з поверхні полімерного розчину, на коефіцієнт затримки сформованих мембран свідчить (рис. 3), що витримування розчину протягом 60 с є достатнім для досягнення мембраною максимального коефіцієнта затримки ПЕГ³⁵⁰⁰⁰.

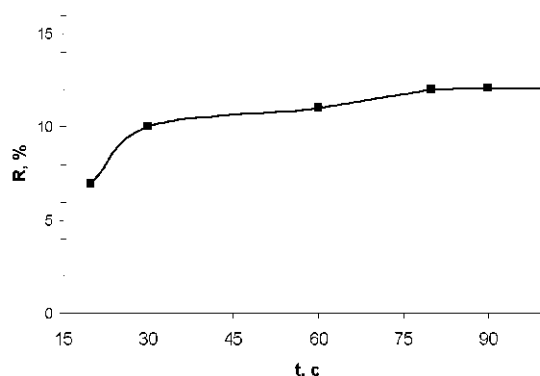


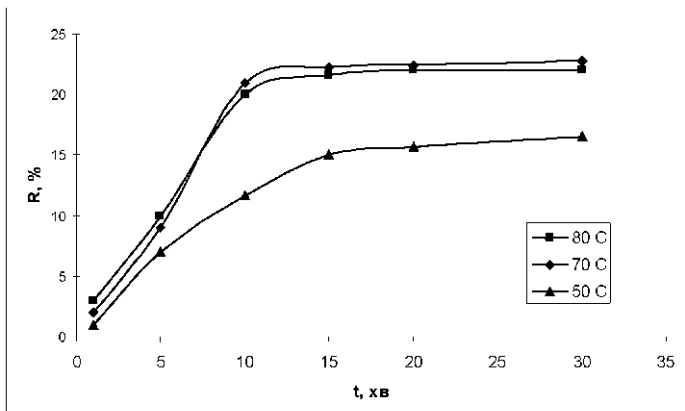
Рис. 3. Залежність коефіцієнта затримки ПЕГ³⁵⁰⁰⁰ (R , %) мембрани від тривалості витримування на повітрі поливального розчину (t , с). Співвідношення компонентів формувального розчину ПАН : ДМФА = 14 : 86, ДР = 100 кПа, $t = 22 \pm 2 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Як осаджувач використано дистильовану воду при 20°C і отримано пористу мембрану для ультрафільтрації способом миттєвого фазового розділення, що пов'язане з високою взаємоспорідненістю ДМФА і води. Про кількісні характеристики продуктивності мембран ПАН, а також про мембрани промислового виробництва свідчать результати досліджених селективності (за ПЕГ) та водопроникності. Селективність мембран ПАН за ПЕГ³⁵⁰⁰⁰ становить лише 3-11 %. Для підвищення селективності поліакрилонітрильної мембрани використали метод термічної обробки за різних температур - 50°C , 70°C , 80°C . Як видно з рис. 4, селективність мембрани зростає до 20 % під час витримування мембрани у дистильованій воді при 70°C протягом 10 хв. Це свідчить про процес «відпускання» ланцюгів у мембрані, отриманій методом осадження, а наслідком цього є зменшення розміру пор у мембрані [1].

Висновки

Розроблено метод формування ультрафільтраційних поліакрилонітрильних мембран із розчину в диметилформаміді методом інверсії фаз. Показано, що розділювальні характеристики сформованих мембран залежать від концентрації розчину полімеру, тривалості витриму-

Рис. 4. Вплив тривалості термічної обробки (t , с) на селективність (R , %) мембрани ПАН (ПАН : ДМФА = 14 : 86, 60 с) при: 1) 80 °С, 2) 70 °С, 3) 50 °С.



вання формувального розчину на повітрі та часу і температури термічної обробки готової мембрани. Встановлено, що зменшення концентрації ПАН у формувальному розчині призводить до утворення високопродуктивних мікрофільтраційних мембран, натомість високі концентрації ПАН у формувальних розчинах зумовлюють утворення дрібнопористих ультра-

трафільтраційних мембран. Досліджено вплив умов формування та термічної обробки мембран на водопроникність та селективність отриманих мембран щодо нейоногенних речовин (ПЕГ 35000). Поліакрилонітрильні мембрани є досить інертними і можуть бути використані для відокремлення гідрофобних речовин із молекулярною масою вище 50 000 Дальтон.

1. Брик М. Т. Енциклопедія мембран: У 2 т. - К.: Видавничий дім «Києво-Могилянська академія», 2005. - Т. 1.
2. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. - М.: Мир, 1999.
3. Nouzaki K., Nagata M., Arai J. et. al. Preparation of polyacrylonitrile ultrafiltration membranes for wastewater treatment // Desalination - 2002. - Vol. 144 - P. 53-59.
4. Kukovičič I., Šoster R., Brumen M. et. al. Chemical modification and characterization of the surface of polysulfone membranes // Acta Chim. Slov. - 2000. - Vol. 47 - P. 339-347.
5. Ai-lian L., Qing C. Polyacrylonitrile/polysulfone (PAN/PS) blend ultrafiltration (UF) membranes // Desalination - 1995. - Vol. 101. - P. 51-56.
6. Scharnag N., Buschatz H. Polyacrylonitrile (PAN) membranes for ultra- and microfiltration // Desalination - 2001. - Vol. 139. - P. 191-198.
7. Childress A., Le-Clech P., Daugherty J. Mechanical analysis of hollow fiber membrane integrity in water reuse applications // Desalination - 2005. - Vol. 80. - P. 5-14.
8. Jung B., Yoon J., Kim B. et. al. Effect of crystallization and annealing on polyacrylonitrile membranes for ultrafiltration // Journal of Membrane Science. - 2005. - Vol. 246. - P. 67-76.
9. Lavall R., Garcia M., Nobrega R. Preparação, Caracterização e Aplicação de Membranas Anisotrópicas de Poliácrlonitrila // Polímeros: Ciência e Tecnologia - 1999. - Vol. Jul/Set. - P. 52-58.

N. Potvorova, I. Stadny, A. Burhan, P. Vakuliuk

FORMING OF ULTRAFILTRATION POLYACRYLONITRILE MEMBRANES AND RESEARCH OF ITS PROPERTIES

A method ultrafiltration polacrylonitrile membranes (PAN) formation from dimethylformamide (DMFA) solution by phase inversion method has been developed. The separation characteristics of the formed membranes were shown to depend on the concentrations of the polymer, the time of forming solution's exposure to air, and time of heat treatment.

It was also determined, that the reduction of PAN concentration in forming solution leads to formation of highly productive microfiltrative membranes, on the other hand, high concentrations of PAN in forming solutions lead to formation of ultrafiltrative membranes with smaller pores. The influence of formation conditions on the characteristics of membranes was determined through the pore water flux and rejection of non-ionogenic substances (PEG).