Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Києво-Могилянська академія»
Факультет природничих наук
Кафедра хімії

Кваліфікаційна робота

освітній ступінь – бакалавр

на тему**: «МОДИФІКУВАННЯ ПОЛІВІНІЛІДЕНФТОРИДНИХ МЕМБРАН ДЛЯ ПОКРАЩЕННЯ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ У ПРОЦЕСІ МЕМБРАННОЇ ДИСТИЛЯЦІЇ»**

Виконала: студентка 4-го року навчання,
Спеціальність 102-Хімія

Миргородська Ольга Валеріївна

Керівник: Бубела Г.С.
PhD, ст. викл., н. с.

Рецензент_Рождественська Л.М.
(прізвище і підпис)

Кваліфікаційна робота захищена
з оцінкою «відмінно (99)

Секретар ЕК: Третініченко В.А.
«16» червня 2025 р.

Київ – 2025

ЗМІСТ

УМОВНІ СКОРОЧЕННЯ 3
ВСТУП 4
РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ 7
1.1 Мембранні матеріали для мембранної дистиляції 7
1.2 Модифікування мембран 9
1.3 Мембранна дистиляція 14
1.4 Проблема змочування поверхні 24
РОЗДІЛ 2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА 28
2.1 Реактиви та розчинники 28
2.2 Методики формування мембран 30
2.3 Методики модифікування поверхні мембран 32
2.4 Методи дослідження 35
РОЗДІЛ 3 РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ 39
3.1 Структурні характеристики мембран 39
3.2 Поверхневі властивості мембран 53
3.3 Випробування в мембранній дистиляції 60
ВИСНОВКИ 62
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ 63

УМОВНІ СКОРОЧЕННЯ

МД – мембранна дистиляція

НМ – наноматеріали

ГНТ – галуазитні нанотрубки

ПАР – поверхнево-активні речовини

ЛОС – леткі органічні сполуки

AGMD – мембранна дистиляція з повітряним прошарком

VMD – вакуумна мембранна дистиляція

DCMD – мембранна дистиляція прямого контакту

LGMD – мембранна дистиляція з рідким прошарком

SGMD – мембранна дистиляція з газом-носієм

TSGMD – термостатична мембранна дистиляція з газом-носієм

OMD – осмотична мембранна дистиляція

КЗ – кут змочування

LEP – вхідний тиск рідини

ДМСО – диметилсульфоксид

ДМФА – N,N-диметилформамід

ММ – молекулярна маса

M_w – середньовагова молекулярна маса

ІЧ – інфрачервона спектроскопія

УФ – ультрафіолетова спектроскопія

СЕМ – сканувальна електронна мікроскопія

ЕДС – енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія

ВСТУП

Щороку викиди парникових газів у світі зростають, що призводить до підвищення температури повітря та порушення водного циклу. Зокрема, зростає рівень випаровування з поверхні океанів, що підвищує солоність вод Світового океану. Це, у свою чергу, спричиняє кліматичні зміни, зокрема посилення посух у сухих регіонах та збільшення кількості екстремальних опадів у вологих зонах. Такі зміни ускладнюють доступ до прісної води та можуть мати серйозні наслідки у майбутньому. Зважаючи на це, розроблення методів очищення морської води стає все більш актуальним.

Загальновідомо що, хлорид натрію складає близько 85% від маси розчинених речовин в морській воді, тому необхідним є створення засобів для очищення такої води від NaCl та інших солей. Одним із найбільш ефективних методів, що дозволяє концентрувати високосолоні стічні води та одержувати чисту питну воду є мембранна дистиляція.

Продуктивність, селективність та довговічність полімерних мембран визначається їх змочуваністю поверхні, і якщо у процесі мембранної дистиляції не відбувається змочування, то перелічені показники є значно кращими. Тому **актуальним** є створення гідрофобних та стійких до змочування мембран, які зможуть очищувати морську воду від розчинених солей та інших речовин.

Основні виклики пов’язані з необхідністю підвищення хімічної та механічної стійкості мембран для забезпечення стабільної роботи у середовищах із високою солоністю та наявністю поверхнево-активних речовин (ПАР). Важливо також мінімізувати забруднення та деградацію мембран для збереження високої продуктивності впродовж тривалого часу, що є можливим у разі покращення основних властивостей мембран: гідрофобності та змочуваності.

Модифікування мембран є одним із ключових напрямів удосконалення ефективності процесу МД. Відомо, що використання наноматеріалів (вуглецеві нанотрубки, графен, оксид силіцію тощо) дозволяє покращити механічні

властивості та довговічність мембран, підвищити їх проникність та запобігти змочуванню.

Проблема, яку вирішує дослідження, полягає в низькій ефективності мембранної дистиляції внаслідок змочування мембран під час роботи з морською водою. Це призводить до зниження продуктивності мембран та якості отриманої прісної води, що не сприяє зменшенню дефіциту чистої води. Тому необхідно створити гідрофобні мембрани, які є стійкими до змочування, для підвищення ефективності процесу очищення морської води методом мембранної дистиляції.

Метою роботи є розроблення методів формування і модифікування ПВДФ мембран із унікальною 3D-морфологією, стійких до жорстких умов мембранної дистиляції (розчин з високим вмістом хлориду натрію) для опріснення води. Додатково передбачається проведення дослідження характеристик мембран за допомогою різних аналітичних методів та встановлення кореляції між їх властивостями та ефективністю в процесі опріснення методом мембранної дистиляції.

Для досягнення мети роботи необхідними до виконання були наступні **завдання:**

- проаналізувати наукову літературу з метою визначення основних методів покращення властивостей полімерних мембран та розробити унікальну методику формування та функціоналізації поверхні ПВДФ мембран;

- одержати ПВДФ мембрани з використанням різних розчинників та різного часу їх випаровування з поверхні для виявлення найкращих умов формування мембран;

- розробити методику модифікування мембран різними методами (хімічним, фізичним та гібридним) із застосуванням галуазитних нанотрубок;

- за допомогою аналітичних методів дослідити поверхневі і морфологічні властивості немодифікованих та модифікованих ПВДФ мембран, а також порівняти їх;

- випробувати одержані мембрани в процесі мембранної дистиляції та оцінити якість зібраного пермеату.

Об’єкт дослідження – полімерні ПВДФ мембрани, модифіковані за допомогою галуазитних нанотрубок за різними методиками модифікування.

Предмет дослідження – властивості поверхні, морфологія розроблених ПВДФ мембран і їх транспортні характеристики у процесі мембранної дистиляції.

Методи дослідження: сканувальна електронна мікроскопія, енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія, Раманівська спектроскопія, ІЧ-спектроскопія, вимірювання ζ-потенціалу, аналіз розміру пор, гоніометрія (вимірювання кута змочування), мембранна дистиляція.

РОЗДІЛ 1
ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Мембранні матеріали для мембранної дистиляції

Мембранну дистиляцію (МД) широко досліджували для різних застосувань, насамперед для опріснення, очищення стічних вод, регенерації ресурсів та харчової промисловості [1, 2]. МД має величезний потенціал в знесоленні морської та солонуватої води завдяки своїй високій здатності до вилучення солей та високій ефективності в очищенні високосолоних вод. Окрім того, МД використовується для очищення міських та промислових стічних вод, які містять органічні та неорганічні речовини, демонструючи високу ефективність розділення [3]. Більше того, можливість використання мембранної дистиляції за низьких температур розчину, що подається (сировини), розширила її застосування в харчовій промисловості, наприклад, МД застосовують для концентрування молока, виділення летких ароматичних сполук та концентрування соків.

Вибір матеріалу мембрани має вирішальне значення у визначенні ефективності процесів мембранної дистиляції, оскільки він значно впливає на продуктивність та довговічність мембрани [1]. Матеріали мембран повинні мати певні характеристики, щоб забезпечити оптимальну продуктивність: мембрана повинна бути пористою і мати значну кількість відкритих пор для транспортування речовин. Важливою умовою є також незмочуваність мембрани робочим середовищем (зазвичай це водний розчин) , інакше через дію капілярних сил пори швидко заповняться рідиною [4].

Через пори мембрани повинна переноситися лише пара, при цьому мембрана не має змінювати фазову рівновагу рідина/пара під час розділення компонентів розчину. Необхідною умовою є контакт хоча б однієї сторони мембрани з робочою рідиною. Градієнт парціального тиску в паровій фазі має бути основною рушійною силою масопереносу для кожного компонента розчину.

Варто зазначити, що мембранну дистиляцію не слід використовувати для розділення розчинів, компоненти яких мають температури кипіння, близькі до температури кипіння води, оскільки існує висока ймовірність проникнення інших речовин разом з водою через мембрану [4].

Донедавна для мембранної дистиляції не існувало спеціально розроблених мембран, тому застосовували вже наявні гідрофобні мікрофільтраційні мембрани, які мали вигляд плівок або трубок. Основною вимогою для ефективної мембранної дистиляції є висока гідрофобність мембрани, включаючи поверхню її пор. Гідрофобність мембрани визначається величиною поверхневої енергії γ_s (10^3мН / м) та забезпечує стабільне утримання межі поділу фаз рідина/пара на одній чи обох сторонах, де відбуваються процеси випаровування та конденсації [5].

До переліку полімерних матеріалів, які відповідають цим вимогам і здатні до формування волокон і плівок, відносять полістирол (γ_s = 42,0), полівінілхлорид (γ_s = 36,7), поліетилен (γ_s = 33,2), полівініліденфлуорид (γ_s = 30,3), поліпропілен (γ_s = 30,0), політрифлуоретилен (γ_s = 23,9), політетрафлуоретилен (γ_s = 19,1) а також ряд інших флуоровмісних полімерів [4].

Матеріали, з яких виготовляють мембрани для МД, повинні мати достатню стійкість до хімічних впливів та високих температур в агресивному водному середовищі. Також вони мають характеризуватися не лише низькою теплопровідністю, але й вузьким розподілом пор за їхніми розмірами та великою загальною пористістю, яка може становити від 30 до 80 %. Середній розмір пор є визначальним параметром для продуктивності мембран щодо пермеату, і його оптимальне значення знаходиться в діапазоні 0,2–0,6 мкм [6].

З метою досягнення найбільш високої продуктивності процесу мембранної дистиляції, товщина мембрани повинна бути якомога меншою, проте необхідно мінімізувати теплообмін. Як правило, товщина мембран, що використовуються у процесі мембранної дистиляції, становить від 100 до 300 мкм [4].

Збереження сталого рівня гідрофобності мембран під час їх використання є основним проблемним та обмежувальним аспектом, що перешкоджає масштабному застосуванню мембранної дистиляції у промисловості. Це унеможливлює використання МД для розділення розчинів та сумішей, які містять поверхнево-активні речовини. ПАР, адсорбуючись на поверхневому шарі мембран, спричиняють зниження поверхневого натягу та полегшують змочування водою гідрофілізованої (раніше гідрофобної) поверхні пористої мембрани [4].

1.2 Модифікування мембран

Нанотехнології стали революційною галуззю з величезним потенціалом для трансформації інших різних галузей промисловості, і МД не є винятком. Інтеграція нанотехнології в мембранну дистиляцію передбачає використання наноматеріалів (НМ), тобто матеріалів з унікальними властивостями та структурами нанометрового розміру. Наноматеріали, включаючи вуглецеві НМ (вуглецеві нанотрубки (CNT), графен та технічний вуглець (CB)), металеві НМ (тобто чисті метали, оксиди металів та похідні металів) та металоорганічні каркасні структури (MOF), можуть бути додані у склад матриці мембрани або нанесені на поверхню мембрани для покращення основних властивостей мембрани та загальної продуктивності процесу мембранної дистиляції. На рисунку 1.1 представлено огляд застосувань нанотехнологій для розробки нових мембран та процесів. Інтегрування наноматеріалів на поверхні та включення їх до складу мембран для МД поділяється на три основні категорії залежно від набутих властивостей: підвищення продуктивності, керування тепловою ефективністю та синергічні застосування [5].

Як обговорювалося раніше у розділі 1.1, традиційні матеріали, які використовують для формування мембран в МД, мають низку проблем та перешкод для застосування. Останнім часом, з появою нанотехнологій, у процесі створення мембранних матеріалів відбулися суттєві зміни. Наноструктуровані

мембрани одержали унікальні фізико-хімічні властивості наноматеріалів, що усувають розрив між традиційними полімерами та керамікою. Нові модифіковані типи мембран запропонували рішення проблем, що виникають зі звичайними мембранними матеріалами, одночасно відкриваючи нові можливості в технології мембранної дистиляції [6].

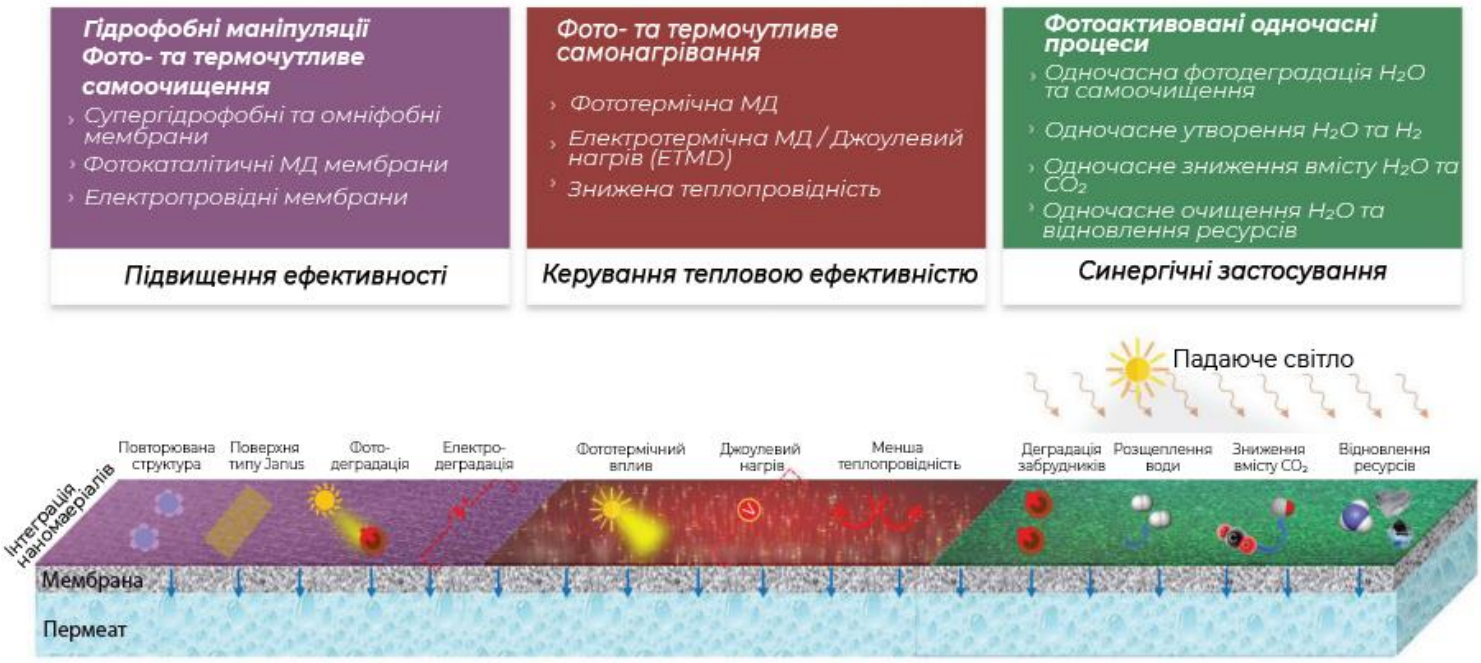


Рис. 1.1. Застосування нанотехнологій для розробки нових мембран для МД та процесів [5]

Змішано-матричні мембрани мають у своєму складі неорганічні наповнювачі в поєднанні з полімерами для підвищення стабільності та збереження технологічності та економічних переваг, тоді як нанокомпозитні мембрани містять наноструктуровані матеріали (вуглецеві нанотрубки, оксид графену або оксиди металів) для підвищення гідрофобності, термічної стабільності та покращення масоперенесення, що зумовлює збільшення потоку та ефективності розділення [5].

Окрім того, звичайні матеріали мембран для МД обмежені у своїй здатності ефективно відштовхувати рідини як з високим, так і з низьким поверхневим натягом. Вони також схильні до забруднення, утворення накипу та змочування,

що може погіршити їх довгострокову продуктивність. Натомість додавання ретельно підібраних наноматеріалів пропонує подолання цих перешкод.

Наноматеріали покращують стійкість мембран до рідин, забруднень та утворення накипу, підвищують транспортні властивості та вдосконалюють функцію самоочищення. Цей трансформаційний ефект зумовлений унікальними властивостями наноматеріалів, такими як велика площа питомої поверхні, модуляція поверхневої енергії та регульовані хімічні властивості поверхні. Наноструктуровані мембрани поєднують найкраще від наноматеріалів та мембран, пропонуючи підвищену продуктивність, покращену стабільність та ефективність, що в підсумку наближає нас до кращих рішень у галузі водопостачання та енергетики [5].

До цього часу дослідники досягли вагомих успіхів у вдосконаленні ключових характеристик мембран для мембранної дистиляції та супутніх процесів завдяки використанню наноматеріалів. Наночастинки та нановолокна широко використовуються для покращення площі поверхні, гідрофобності, розміру пор та теплопровідності мембран. Модифікуючи наночастинками мембрани, наприклад, діоксидом титану (TiO_2), вуглецевими нанотрубками або оксидом цинку (ZnO), дослідникам вдалося створити нанопористі конфігурації, які значно збільшують площу поверхні та формують додаткові канали для транспорту водяної пари [8]. Це забезпечує підвищений потік пари і покращує ефективність розділення.

Завдяки використанню наноматеріалів стало можливим значно підвищити гідрофобність мембран для мембранної дистиляції. Модифікування поверхні мембрани або нанесення гідрофобного нанопокриття, що знижує міжфазну енергію на межі поділу між мембраною та рідкою водою, сприяє більш ефективному проникненню пари та покращує стійкість мембран до змочування і утворення накипу. Також додавання наноматеріалів із низькою теплопровідністю сприяло зниженню ефективності теплопередачі в процесі мембранної дистиляції, що, у свою чергу, забезпечило більш раціональне використання енергії та сприяло підвищенню загальної продуктивності МД процесу [9].

Оскільки дослідники продовжують вивчати та розробляти нові наноматеріали та методи їх одержання, потенціал подальшого вдосконалення МД за допомогою НМ є величезним. На рисунку 1.2 наведено типові наноматеріали та їх методи виготовлення, які використовують для покращення властивостей модифікованих мембран для мембранної дистиляції [5].

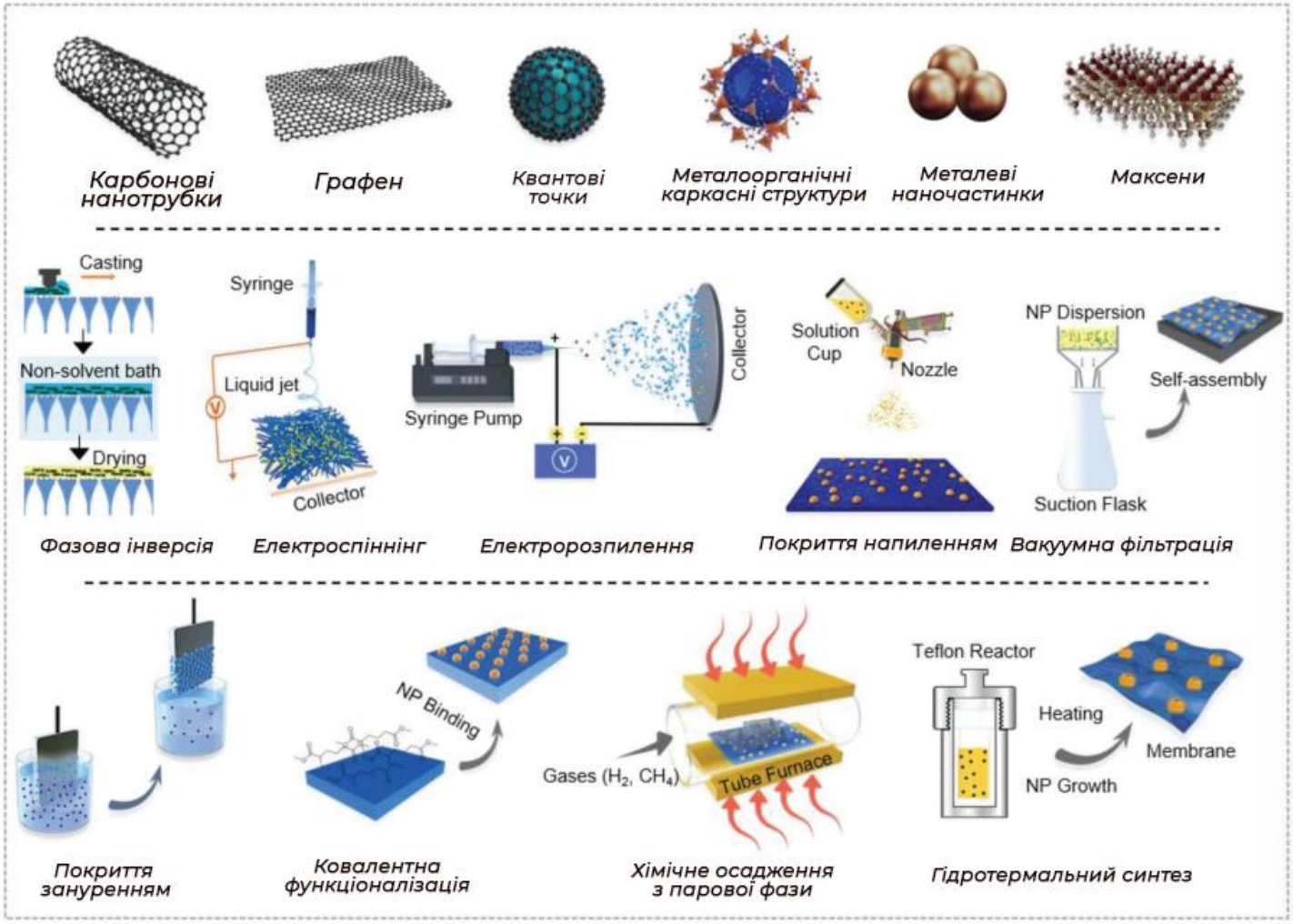


Рис. 1.2. Найбільш поширені наноматеріали, що застосовуються у мембранній дистиляції (верхній ряд); основні методи виготовлення наноструктурованих мембран для МД (середній ряд); альтернативні, менш поширені методи створення наноструктурованих мембран для МД (нижній ряд) [5].

Поверхню полімерних мембран модифікують за допомогою зміни їхньої структури та фізико-хімічних властивостей, зокрема механічних, структурних і

хімічних, з використанням добре відомих методів: поверхневе прищеплення функціональних полімерів до полімерної поверхні, поверхневе покриття та адсорбція, хімічне модифікування, додавання до базового об'єму гідрофільних чи гідрофобних функціональних груп [10].

Нанокомпозитні мембрани вважаються ефективнішими порівняно з іншими мембранами для мембранної дистиляції. Їх поділяють на декілька основних типів:

1) Мембрани зі змішаною матрицею (MMMs) – мембрани, виготовляють методом введення неорганічних наповнювачів у полімерну матрицю. Нанонаповнювачі змішуються з полімерним розчином, після чого за допомогою методу фазового інверсування виготовляють плоскі листові або порожнисті волокнисті мембрани [10].

2) Нанокомпозитні мембрани з тонкою плівкою: ці мембрани спочатку використовували для зворотного осмосу, проте їх застосування в МД ще недостатньо досліджено. Їх одержують методом міжфазної полімеризації. Перспективним є вивчення можливостей їхнього застосування в модулях мембранної дистиляції з повітряним прошарком (AGMD), оскільки їм притаманні бажані для МД властивості [10].

3) Нанотрубки: мембрани з нанотрубками демонструють чудову продуктивність. Ряд досліджень підтверджують, що мембрани з вуглецевими нанотрубками мають високу ефективність для систем МД. Нанотрубки надають мембранам додаткову механічну міцність і гідрофобність. Нещодавно було розроблено новий тип мембран з вуглецевими нанотрубками, який забезпечує покращену ефективність опріснення [10].

Мембрани є елементом, який визначає загальну вартість системи мембранної дистиляції. Існують дослідження, спрямовані на модифікацію властивостей мембран для підвищення їхньої довговічності. Деякі вчені запропонували ідею повторного використання мембран. Також використані мембрани можна застосовувати для попередньої обробки сировини — як первинний фільтр для затримання солей та домішок до надходження потоку на

основну робочу мембрану. Такий підхід може сприяти продовженню терміну використання мембрани та зменшенню загальних витрат у процесі мембранної дистиляції [10].

1.3 Мембранна дистиляція

Мембранна дистиляція – це процес розділення, в якому використовують гідрофобну пористу мембрану та фазовий перехід. Мембранна дистиляція є термомембранним процесом, рушійною силою якого є різниця температур, які виникають на різних сторонах мембрани завдяки різниці тисків насиченої пари розчинника.

Зазвичай МД застосовується для очищення розчинів, в яких вода є основним компонентом, з метою:

- очищення стічних вод у виробництві дистильованої/питної води, включаючи надчисту воду;
- концентрування нелетких розчинених речовин у водних розчинах та переробка цінних матеріалів;
- видалення летких розчинених речовин з водного розчину та їх концентрування в пермеаті, зокрема розділення азеотропних сумішей [11].

У процесі МД розділення здійснюється переважно на основі двох фазових переходів: випаровування та конденсації. Випаровування відбувається на межі поділу рідина/пара, що утворюється на одній стороні незмочуваних пор гідрофобної мембрани всередині мембранного модуля, тоді як конденсація може відбуватися всередині або поза мембранним модулем, залежно від різновиду МД [11].

Для ефективної роботи мембрани в процесі дистиляції необхідно, щоб рідина не змочувала її пори. Окрім того, різниця тисків між сторонами мембрани повинна бути меншою за капілярний тиск [12]. Таким чином, рідина не проникає в пори, і через мембрану проходить лише пара, яка утворюється з рідини вищої

температури. Важливим є те, що мембрана є бар'єром між двома рідинами, але участі в процесі розділення не бере (рис. 1.3).

Варто зазначити, що найбільшу швидкість транспорту будуть мати компоненти з більшим парціальним тиском. До прикладу, в сольовому розчині хлориду натрію тиском пари NaCl можна знехтувати і у воді буде виникати лише тиск пари H_2O. Тому через мембрану з високою селективністю буде проникати тільки вода [13].

Рис. 1.3. Загальна схема мембранної дистиляції [14]

Мембрана, що використовується в процесі МД, має бути пористою з принаймні однією гідрофобною стороною, яка не змочується рідкою фазою. Окрім цього, мембрана не має змінювати рівновагу між парою та рідиною, а конденсація не повинна відбуватися всередині пор. Гідрофобна природа мембрани запобігає проникненню водних розчинів в пори через сили

поверхневого натягу, що призводить до утворення межі поділу фаз рідина/пара у кожній порі.

Зазвичай для створення рушійної сили процесу та забезпечення необхідної теплоти пароутворення застосовують температури від 30 до 90 ºС (тобто нижче точки кипіння вихідного водного розчину). Таким чином, у процесі мембранної дистиляції відбуваються одночасні процеси тепло- та масопереносу, а перебіг процесу відбувається під дією градієнта температур [11].

Селективність процесу залежить від умов рівноваги, що існують в системі рідина-пар. У тому випадку, коли всі речовини в суміші є леткими, під час проникнення через мембрану найвищу швидкість переходу буде мати компонент, у якого парціальний тиск у паровій фазі вищий. Мембранна дистиляція дозволяє одержувати воду високої чистоти з морської води, в якій основною розчиненою речовиною є хлорид натрію. У процесі МД крізь пористу гідрофобну мембрану буде проникати тільки водяна пара, завдяки чому можна знесолювати воду [13]. Проте для повноцінного застосування мембранної дистиляції в промислових масштабах необхідні більш розгорнуті технологічні та наукові дослідження.

На сьогодні відомо, що мембранна дистиляція має значні перспективи у промислових масштабах, оскільки в процесі можуть бути застосовані відпрацьоване тепло або сонячні і геотермальні джерела енергії [15]. Завдяки нижчим температурним режимам, ніж у технологічному процесі звичайної дистиляції, меншому робочому гідростатичному тиску порівняно з баромембранними методами (такими як зворотний осмос, ультрафільтрація, нанофільтрація або мікрофільтрація), а також можливості концентрування розчинів нелетких органічних та неорганічних сполук до значень, близьких до їхньої максимально можливої розчинності, мембранна дистиляція має всі передумови для успішного розвитку та використання як сучасного метода розділення розчинів.

На жаль, попри закладений значний потенціал в принципах МД, до теперішнього часу його широке практичне застосування з комерційної точки зору не було втілено в життя. Головними причинами, що стримують цей процес, є

недостатній рівень якості гідрофобних мембран, малоефективні конструкції мембранних модулів у процесі передачі маси та тепла, явище гідрофілізації поверхні та пор мембрани під час експлуатації, а також питання економічної доцільності [15].

Мембранна дистиляція має ряд переваг порівняно з іншими методами очищення води. МД є енергетично вигідним та ощадливим процесом, на противагу зворотному осмосу, де застосовують установки з високими тисками, та електродіалізу, в якому є необхідною електроенергія [13]. Більше того, вона здатна забезпечити значно більший ступінь очищення води, ніж згадані методи.

Залежно від технологічних особливостей процесу, розрізняють кілька типів проведення мембранної дистиляції: МД прямого контакту, осмотична МД, вакуумна МД, МД з газом-носієм, МД з повітряним прошарком, МД з рідким прошарком та термостатична МД з газом-носієм.

1) Мембранна дистиляція з повітряним прошарком або Air gap membrane distillation (AGMD) – процес, що передбачає конденсацію пари на охолоджувальній поверхні після проходження через пори мембрани. Ця поверхня знаходиться на певній відстані від мембрани, тому конденсат не буде контактувати з самою мембраною [11].

Повітряний прошарок вирішує проблему втрати тепла через теплопровідність мембрани, що зумовлює відносно низьку термічну ефективність МД. Молекули летких речовин випаровуються і спочатку проходять крізь пори мембрани та повітряний прошарок, щоб зрештою конденсуватися на холодній поверхні всередині мембранного модуля. Пермеат (вода) виводиться з нижньої частини мембранного модуля під дією сили тяжіння. Оскільки конденсація відбувається на холодній поверхні, а не безпосередньо на поверхні мембрани, то AGMD може застосовуватися в галузях, де використання контактної мембранної дистиляції може бути обмеженим. Наприклад, для видалення летких органічних сполук з водних розчинів [16].

Окрім того, мембранна дистиляція з повітряним прошарком також використовується для виробництва питної/дистильованої води та

концентрування нелетких розчинених речовин з водних розчинів [17]. Оскільки потік пермеату повинен подолати повітряний бар'єр між мембраною та конденсуючою поверхнею, його величина зменшується залежно від ефективної ширини повітряного прошарку. AGMD вирізняється дуже високою селективністю (>99,99 %), однак має обмежену продуктивність – до 20 $\frac{л}{м^2 \cdot год}$.

2) Вакуумна мембранна дистиляція або Vacuum Membrane Distillation (VMD). У цьому методі на стороні пермеату мембранного створюється вакуум або низький тиск модуля за допомогою вакуумного насоса. Тиск на виході підтримується нижче тиску насиченої пари летких речовин, які необхідно відокремити від вихідного водного розчину. Конденсація одержаного пермеату відбувається поза межами мембранного модуля. Для збору пермеату потрібні зовнішні конденсатори. У лабораторних умовах у разі застосуванні дуже низького тиску на виході часто використовують кріопастки з рідким азотом [11].

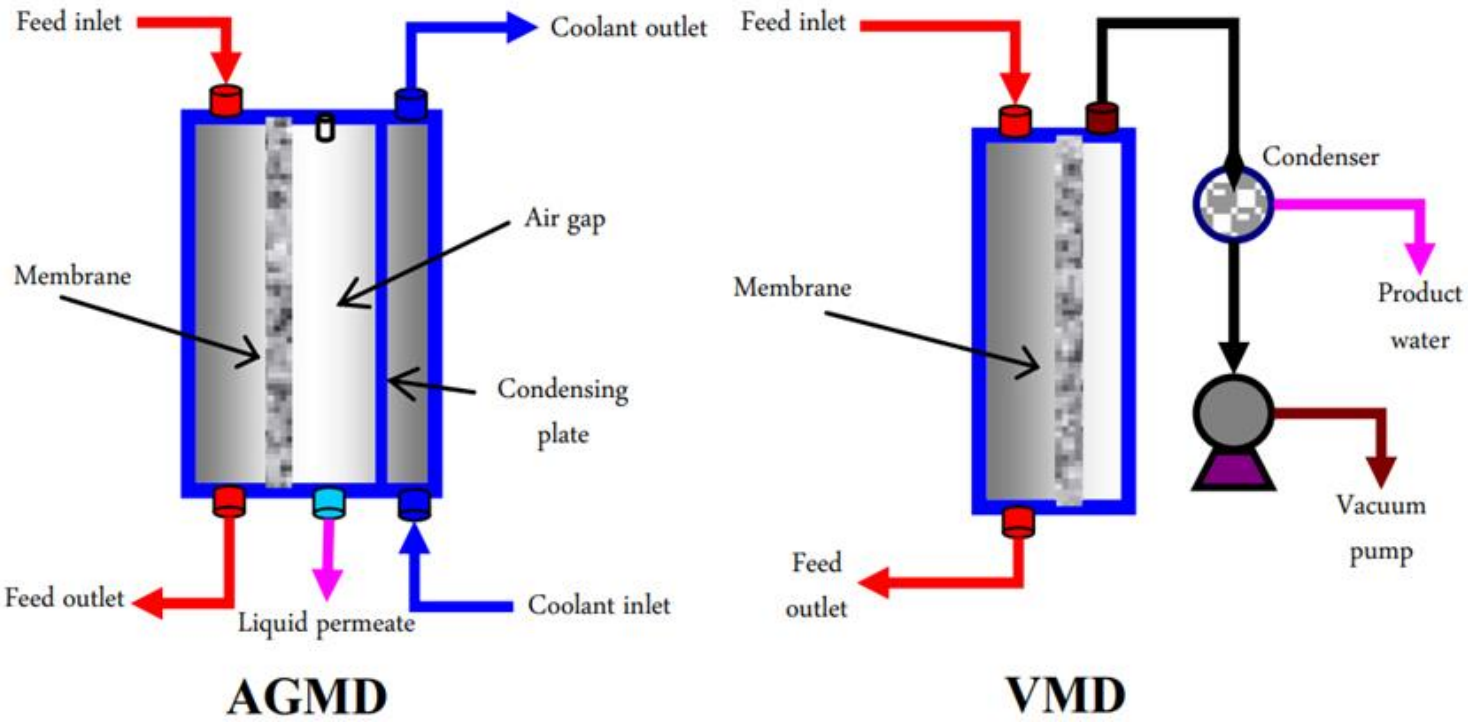


Рис. 1.4. Загальна схема мембранної дистиляції з повітряним прошарком (AGMD) та вакуумної мембранної дистиляції (VMD) [11]

У вакуумній мембранній дистиляції застосовуються мембрани з меншим розміром пор (тобто менше ніж 0,45 мкм), ніж в інших варіантах МД, оскільки в VMD високий ризик змочування пор. VMD зазвичай використовується для відділення ЛОС (летких органічних сполук) від води [18].

3) Мембранна дистиляція прямого контакту або Direct contact membrane distillation (DCMD) – це процес, в якому рідина безпосередньо контактує з обома сторонами мембрани. З одного боку знаходиться гарячий розчин, що призначений для обробки (сировина). З іншої сторони мембрани циркулює холодна рідина, яка слугує середовищем для конденсації пари, що переноситься через мембрану.

Водний розчин, температура якого нижча, ніж у вихідного розчину, циркулює тангенційно до сторони пермеату мембрани. Трансмембранна різниця температур створює необхідну різницю тисків пари. У цьому випадку леткі речовини з вихідного водного розчину (вода або леткі органічні сполуки) випаровуються на гарячій межі поділу фаз рідина/пара з боку сировини, проходять крізь пори мембрани в паровій фазі та конденсуються на холодній межі поділу рідина/пара всередині мембранного модуля. Необхідно бути обережним, щоб запобігти змочуванню пор з боку пермеату під час виділення ЛОС з низьким поверхневим натягом [11].

Під час обробки водних розчинів, що містять леткі органічні сполуки, концентрація леткої розчиненої речовини у водному розчині пермеату буде зростати та буде значно більшою порівняно з вихідним водним розчином. Тому і ризик змочування пор мембрани з боку пермеату буде високим.

Зазвичай DCMD використовується для одержання дистильованої/питної води з вихідних водних розчинів, що містять нелеткі розчинені речовини. Прикладом може слугувати опріснення води [19]. DCMD характеризується високою питомою продуктивністю, що сягає 75 $\frac{\text{л}}{\text{м}^2 \cdot \text{год}}$, а також має селективність близько 98–99 %.

4) Мембранна дистиляція з рідким прошарком або Liquid gap membrane distillation (LGMD) – це ще один варіант МД, що поєднує конфігурації DCMD (мембранна дистиляція прямого контакту) та AGMD (мембранна дистиляція з повітряним прошарком).

У цьому випадку повітряний прошарок з модуля AGMD між мембраною та холодною поверхнею підтримується заповненим нерухомим холодним рідким розчином, досить часто це може бути одержана дистильована вода. Пермеат виходить з верхньої частини мембранного модуля. Ця конфігурація також отримала назву мембранна дистиляція з пермеатним прошарком (PGMD) [11].

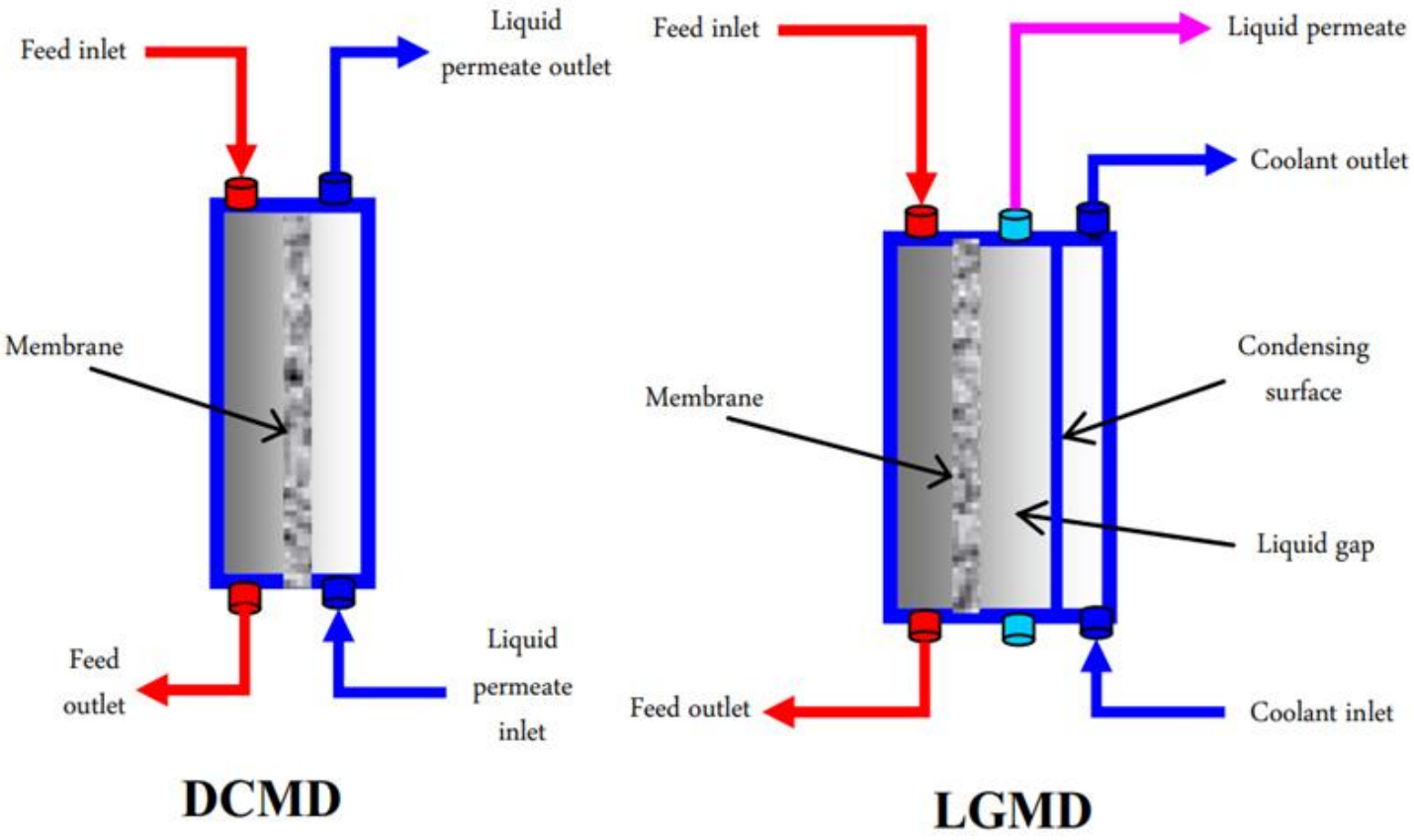


Рис. 1.5. Загальна схема мембранної дистиляції прямого контакту (DCMD) та мембранної дистиляції з рідким прошарком (LGMD) [11]

Подібно до DCMD, мембранна дистиляція з рідким прошарком також зазвичай застосовується для одержання води та концентрування нелетких розчинених речовин на стороні сировини у мембранному модулі. Якщо повітряний прошарок між мембраною та холодною поверхнею заповнений будь-

яким твердим матеріалом, таким як пориста опора, пісок або губчастий матеріал, процес називається мембранною дистиляцією з матеріальним прошарком (MGMD), хоча цей метод є підвидом або AGMD, або LGMD [20].

5) Мембранна дистиляція з газом-носієм або Sweeping gas membrane distillation (SGMD) – вид дистиляції, в якому потік інертного газу (зазвичай це повітря або азот) з певною швидкістю подають вздовж мембранної поверхні з приймальної сторони. Пара пермеату, що утворюється, відводиться разом із газовим потоком і збирається конденсацією поза межами мембранного модуля.

У мембранній дистиляції з газом-носієм температуру газу та його гідростатичний тиск підтримують нижчими, ніж у вихідному водному розчині. SGMD зазвичай використовується для виробництва дистильованої/питної води, концентрування розчинених речовин у вихідній стороні мембрани, а також для видалення та концентрування летких органічних сполук у водних розчинах. Цей варіант іноді називають мембранною газовою віддувкою або мембранною повітряною віддувкою (MAS) [21][22]. Коли в мембранному модулі замість пористої та гідрофобної мембрани використовують щільну та селективну мембрану, цей процес називається первапорацією з продувкою газом [23].

Мембранна дистиляція з газом-носієм характеризується високою селективністю (понад 99,99%) та значною продуктивністю, яка може сягати 50-70 $\frac{\text{л}}{\text{м}^2 \cdot \text{год}}$.

6) Термостатична мембранна дистиляція з газом-носієм або Thermostatic sweeping gas membrane distillation (TSGMD) – варіант МД, що поєднує SGMD та AGMD з метою зменшення температури газу для продувки, яка значно зростає вздовж довжини мембранного модуля. Це відбувається внаслідок передачі тепла з боку подачі на сторону пермеату [11].

У SGMD (мембранна дистиляція з газом-носієм) температура газу, швидкість теплопередачі та масоперенесення через мембрану змінюються під час проходження газу вздовж мембранного модуля. Наявність холодної стінки на стороні пермеату зменшує зростання температури газу-носія, що збільшує

рушійну силу та швидкість виробництва води [11]. TSGMD також може застосовуватися для одержання дистильованої чи питної води, концентрування нелетких розчинених речовин з вихідного водного розчину та концентрування ЛОС у водних розчинах [24].

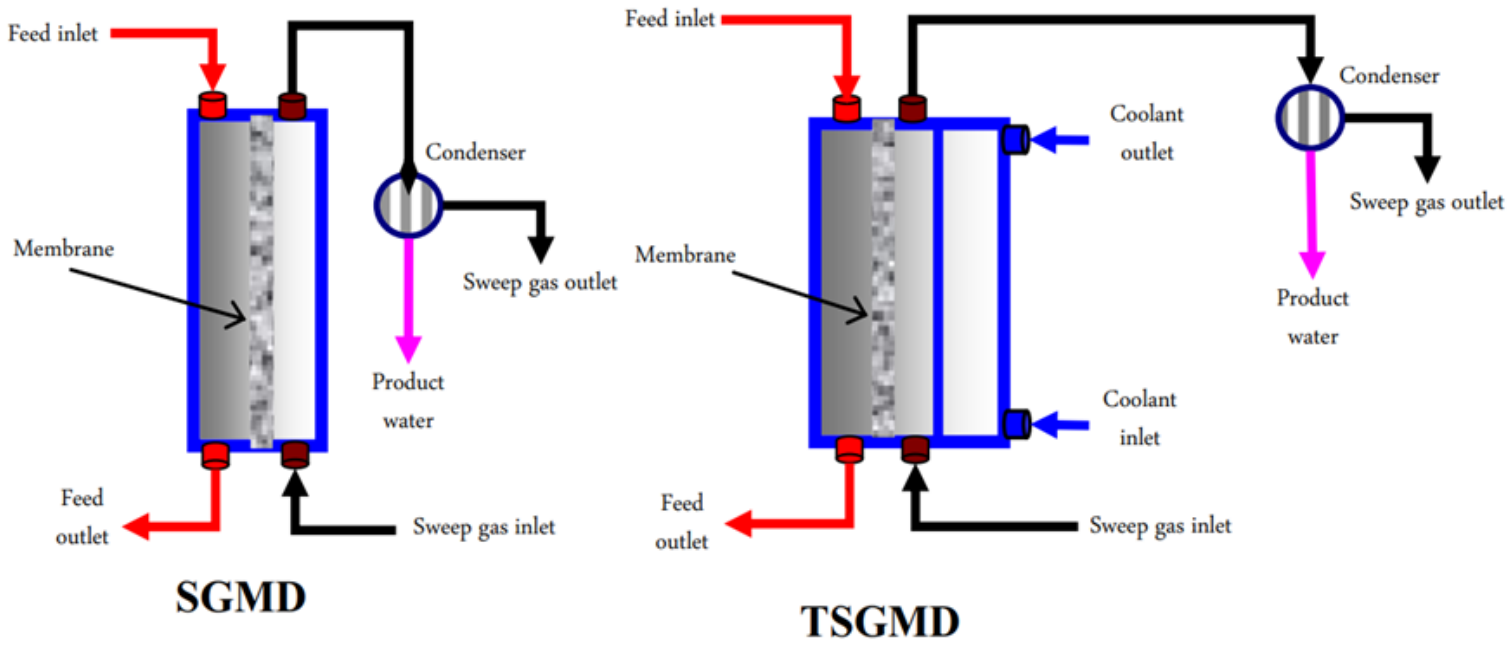


Рис. 1.6. Загальна схема мембранної дистиляції з газом-носієм (SGMD) та термостатичної мембранної дистиляції з газом-носієм (TSGMD) [11]

7) Осмотична мембранна дистиляція або Osmotic membrane distillation (OMD) – процес, у якому в приймальній частині мембранного модуля подається розчин з високим вмістом низькомолекулярної солі (хлориду натрію тощо). Пермеат у вигляді пари проникає з розчину крізь пористу мембрану з гідрофобною поверхнею з розчину з малим осмотичним тиском у розчин солі з більшим осмотичним тиском. Осмотична мембранна дистиляція знаходить застосування в розділенні сумішей, чутливих до підвищення температури [25]. Незважаючи на високу селективність, цей метод характеризується вкрай малою продуктивністю.

Типова схема мембранної дистиляційної установки, що працює за принципом AGMD (МД з повітряним прошарком), складається з холодного і гарячого кіл. У гарячому колі відбувається нагрівання вихідного розчину (сировини) та його подача до мембрани, тоді як у холодному колі конденсується пермеат (рис 1.7).

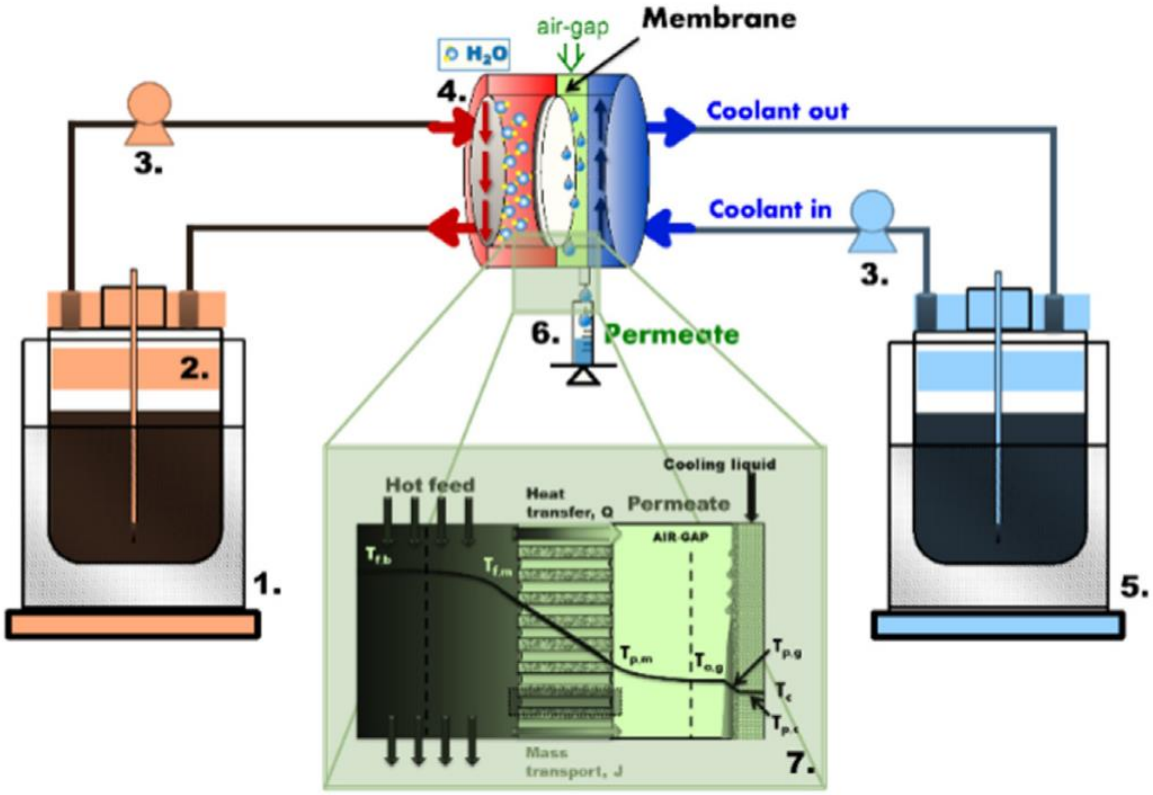


Рис. 1.7. Схема установки для мембранної дистиляції з повітряним прошарком: 1 – термостат, 2 – вихідний розчин, 3 – насоси, 4 – мембранний модуль з повітряним прошарком, 5 – кріостат, 6 – циліндр і ваги для збору пермеату, 7 – транспортування через гідрофобну мембрану у процесі AGMD [26]

Обидва кола – гаряче та холодне – містять термостат (кріостат), теплообмінник та насос, який призначений для перекачування робочого розчину в гарячому контурі та холодної води в холодному контурі. Після проходження через мембрану пара потрапляє в повітряний проміжок. Цей повітряний прошарок створює додатковий опір для пари, що надходить, але водночас

зменшує теплові втрати за рахунок теплопровідності через мембрану. Далі пара конденсується на холодній конденсаційній пластині [26].

На сьогодні мембранна дистиляція зазнала значного розвитку та привернула увагу завдяки своєму потенціалу в обробці морської та стічної води, енергоефективності та економічній доцільності у порівнянні з традиційними методами дистиляції. МД є перспективним рішенням для подолання викликів, що постають перед різними галузями промисловості та суспільством загалом, забезпечуючи економічно вигідний підхід до опріснення, демінералізації та концентрування.

Проте, незважаючи на свій потенціал, комерційне впровадження мембранної дистиляції все ще перебуває на ранній стадії порівняно з більш усталеними технологіями, такими як зворотний осмос та нанофільтрація. Водночас існує значний простір для інновацій, оптимізації, вивчення нових сфер застосування та більш ефективної інтеграції з іншими технологіями з метою підвищення продуктивності МД.

1.4 Проблема змочування поверхні

Окрім зазначених переваг, існує низка недоліків, які ускладнюють успішну комерціалізацію установок мембранної дистиляції. Однією з найпоширеніших перешкод для експлуатації мембран у процесі мембранної дистиляції є змочування поверхні її пор. З рокоми актуальність цієї теми зростала, як і інтерес дослідників щодо пошуку способів подолання цієї проблеми (рис. 1.8).

Стійкість до змочування визначається вхідним тиском рідини. Вхідний тиск рідини або LEP (Liquid Entry Pressure) – це мінімальний гідростатичний тиск, який потрібно прикласти до розчину, який подається, до того, як буде перевищено гідрофобні сили мембрани і рідина проникне в пори мембрани. Значення LEP характеризує мембрану і залежить від максимального розміру пор, гідрофобності мембрани та складу вихідного розчину [27].

Рис. 1.8. Зростання з роками наукового інтересу до мембранної дистиляції та проблеми змочування мембран [28]

Вхідний тиск рідини є дуже важливим параметром для мембран, що використовують в процесі мембранної дистиляції, оскільки головною властивістю таких мембран є запобігання змочуванню пор. Для забезпечення належної роботи при коливаннях тиску та температури в установці рекомендується, щоб LEP для чистої води становив щонайменше 2,5 бар у водних розчинах за відсутності поверхнево-активних речовин. У деяких випадках може знадобитися вищий вхідний тиск рідини, з огляду на наявність ПАР або органічних речовин (наприклад, спиртів) [29].

Вхідний тиск рідини може бути розрахований за рівнянням Лапласа (1):

$$\text{LEP} = -\frac{2B\gamma_l \cos(\theta)}{r_{max}} \quad (1)$$

де γ_l – поверхневий натяг розчину, θ – кут змочування, r_{max} – максимальний розмір пор, B – геометричний коефіцієнт [27]. Відповідно до цього співвідношення, високі значення LEP досягаються за умови використання мембранного матеріалу з високою гідрофобністю та малим максимальним розміром пор. Однак, зі зменшенням максимального розміру пор також

зменшується середній розмір пор мембрани, і, відповідно, знижується її проникність [29].

Змочування відбувається, коли гідростатичний тиск на стороні подачі перевищує LEP. Це є можливим під час контакту води з заповненими повітрям порами в гідрофобній мембрані за рахунок балансу міжмолекулярної сили між фазами газу, рідини і твердої речовини [30]. Змочування включає складні фізико-хімічні взаємодії, в результаті яких відбувається проникнення води в пористі мембрани [31]. У МД створення незмочуваної нерухомої поверхні між поверхнею гідрофобної мембрани та рідкою фазою є ключем для запобігання змочуванню.

Кут змочування θ дає уявлення про гідрофобність мембрани: крапля води на гідрофобній поверхні утворює кут більше ніж 90°. Мембрани з високими значеннями LEP зазвичай мають високу стійкість до змочування в процесі МД. Малі розміри пор, вузький розподіл пор за розмірами та висока гідрофобність (великі кути змочування) здебільшого зумовлюють появу високих значень LEP [32]. Як зазначено в роботі [33], після нанесення покриття вхідний тиск рідини композиційної мембрани суттєво зростає. Таке зростання LEP у модифікованих мембран зумовлено рядом факторів, таких як вужчий розподіл пор, менші розміри пор, знижена загальна пористість і підвищена гідрофобність (вищі кути змочування).

Рисунок 1.9 ілюструє чотири стадії змочування мембрани. Перехід від стану без змочування до стану поверхневого змочування під час контакту зумовлений поштовхом на межі поділу рідина/пара до мембранного гідрофобного каналу [34]. В результаті, транспортування пари поступово зменшується за рахунок збільшення температурної поляризації, яка знижує температуру на стороні подачі сировини. Коли вихідний розчин потрапляє в пори мембрани, це призводить до часткового змочування, що може зменшити потік пермеату через зниження активного повітряного каналу для масопереносу (тобто збільшення рідкої фази в каналі) [28]. Зрештою, збільшується кількість рідини, що заповнює канал мембрани, і це призводить до повного змочування. У

результаті можна спостерігати в'язкий потік рідкої води через пори мембрани, і мембрана перестає працювати.

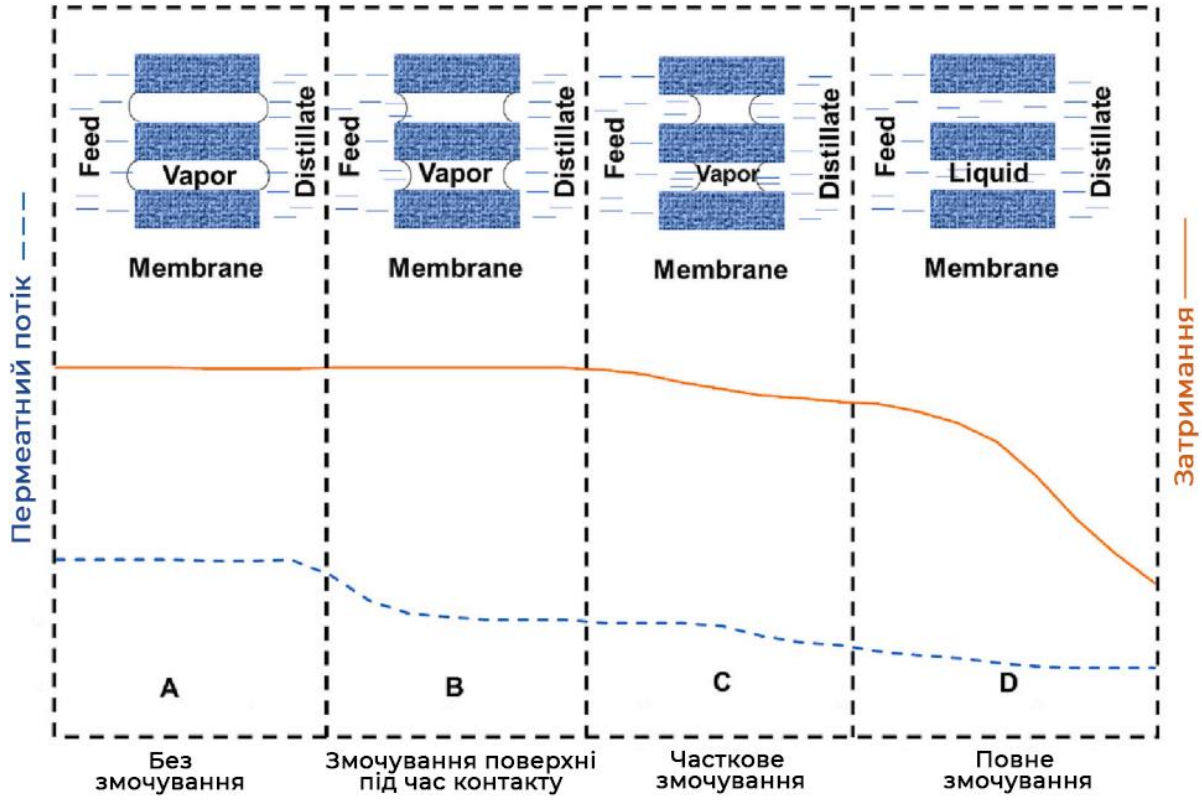


Рис. 1.9. Чотири стадії гідрофобного змочування мембрани [28]

Згідно з рівнянням (1) для оцінки LEP, зменшення розміру пор мембрани та/або збільшення значення кута змочування є двома основними стратегіями для розробки мембран, стійких до змочування. Типові стратегії збільшення КЗ включають зниження поверхневої вільної енергії методом зміни хімії поверхні мембрани та збільшення шорсткості поверхні. Ці підходи часто також приводять до зменшення розміру пор мембрани, тим самим ще більше підвищуючи стійкість до змочування мембран для МД [28].

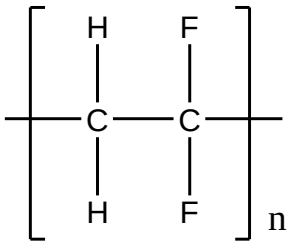
Підсумовуючи, модифікування мембран за допомогою наноматеріалів забезпечує точний контроль над розподілом та прикріпленням наночастинок, створюючи супергідрофобні мембрани з покращеними незмочуваними властивостями для підвищення продуктивності мембранної дистиляції. Покращення властивостей та морфології поверхні мембрани введенням наноматеріалів є ключем для досягнення оптимальної незмочуваності.

РОЗДІЛ 2
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

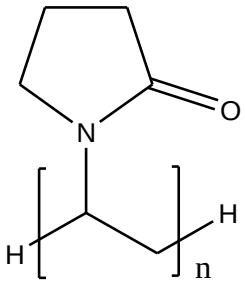
2.1 Реактиви та розчинники

У роботі як початкові реактиви використовували:

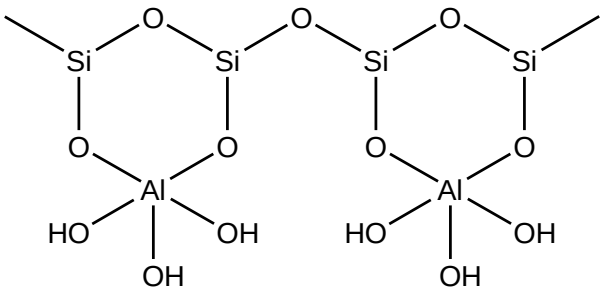
полівініліденфлуорид (ПВДФ) – середня M_w – 530 000, брутто-формула – -$[C_2H_2F_2]_n$-, чистота – 100%, Sigma Aldrich (США);



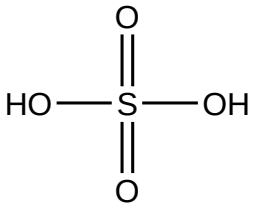
полівінілпіролідон (ПВП) – середня M_w – 40 000, брутто-формула – $(C_6H_9NO)_n$, чистота – 99%, Sigma Aldrich (США);



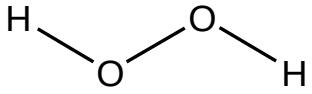
галуазитні нанотрубки (ГНТ) – M_w – 294,14 г/моль, брутто-формула – $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$, чистота – 99,9%, Sigma Aldrich (США);



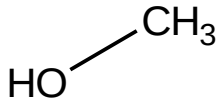
сульфатна кислота 98% – ММ – 98,08 г/моль, брутто-формула – H_2SO_4, чистота – 98%, RCI Labscan (Таїланд);



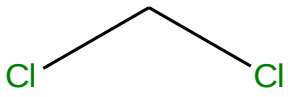
гідроген пероксид 30% – ММ – 34,01 г/моль, брутто-формула – H_2O_2, чистота – 99%, MERCK (Німеччина);



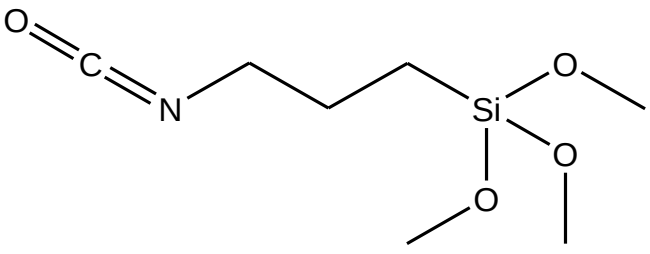
метанол – ММ – 32,04 г/моль, брутто-формула – CH_4O, чистота – 99,8%, Sigma Aldrich (США);



дихлорометан – ММ – 84,93 г/моль, брутто-формула – CH_2Cl_2, чистота – 99,5%, SRL (Індія);

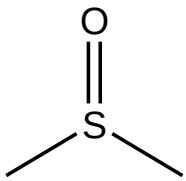


3-ізоціанатопропіл(триметокси)силан – ММ – 205,28 г/моль, брутто-формула – $C_7H_{15}NO_4Si$, чистота – 98%, Sigma Aldrich (США);

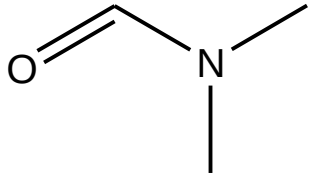


Розчинники:

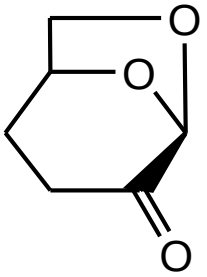
диметилсульфоксид – ММ – 78,13 г/моль, брутто-формула – C_2H_6OS, чистота – 99.5%, Sigma Aldrich (США);



N,N-диметилформамід – ММ – 73,09 г/моль, брутто-формула – C_3H_7NO, чистота – 99,8%, Sigma Aldrich (США);



дигідролевоглюкозенон (Cyrene) – ММ – 128,13 г/моль, брутто-формула – $C_6H_8O_3$, чистота – 98,5%, Sigma Aldrich (США).



2.2 Методики формування мембран

2.2.1. Формування "чистої"(немодифікованої) мембрани з ДМСО

Для формування "чистої" мембрани брали полімер полівініліденфлуорид (15 г, 15 мас.%), пороутворювач полівінілпіролідон (3 г, 3 мас.%) та розчинник

диметилсульфоксид (82 г, 82 мас.%) та змішували за допомогою магнітної мішалки протягом 1-2 годин до повного розчинення полімерів та видалення бульбашок повітря за температури 100 ºС та швидкості 1000 об/хв. Охолоджену суміш розподіляли на склі за допомогою формувального ножа товщиною 0,3 мм. Далі полімерний розчин залишали на 15, 30 та 50 хвилин на повітрі для часткового випаровування розчинника з поверхні. Потім шар суміші разом зі склом занурювали у ванну з водою (t = 23 ± 2 °C), де відбувалось осадження полімеру з утворенням мембрани.

2.2.2. Формування "чистої"(немодифікованої) мембрани з ДМФА

Для виготовлення "чистої" полімерної мембрани використовували полівініліденфлуорид як полімер (15 г, 15 мас.%), пороутворювач — полівінілпіролідон (3 г, 3 мас.%) та розчинник *N,N*-диметилформамід (82 г, 82 мас.%). Компоненти змішували магнітною мішалкою за температури 100 °C і швидкості 1000 об/хв упродовж 1–2 годин до повного розчинення полімерів та видалення повітря розчину. Охолоджену суміш наносили на скляну поверхню за допомогою формувального ножа з товщиною шару 0,3 мм. Полімерний розчин витримували на повітрі протягом 15, 30 та 50 хвилин для часткового випаровування розчинника. Після цього скло з полімерною плівкою занурювали у водну ванну (t = 23 ± 2 °C), де відбувалося осадження полімеру з формуванням мембрани.

2.2.3. Формування "чистої" мембрани зі змішаним розчинником

Для виготовлення немодифікованої полімерної мембрани використовували полімер полівініліденфлуорид (15 г, 15 мас.%), який змішували з пороутворювачем полівінілпіролідоном (3 г, 3 мас.%). Розчинником слугувала суміш (1:1) диметилсульфоксиду і дигідролевоглюкозенону (по 41 г, 41 мас.%). Речовини змішували за допомогою магнітної мішалки за температури 100 °C зі

швидкістю 1000 об/хв впродовж 1–2 годин до повного розчинення полімерів і видалення бульбашок повітря із розчину. Охолоджений до кімнатної температури полімерний розчин наносили на скляну поверхню за допомогою формувального ножа, що створює товщину шару 0,3 мм. Шар розчину витримували на повітрі для часткового випаровування розчинників протягом 15, 30 та 50 хв. Далі скло разом з полімерною плівкою занурювали у ванну, наповнену водою (t = 23 ± 2 °C), де з полімером відбувалося осадження з формуванням мембрани.

2.2.4. Формування фізично-модифікованої мембрани за допомогою галуазитних нанотрубок

Процес формування мембрани, фізично модифікованої галуазитовими нанотрубками, повністю повторював алгоритм дій для виготовлення "чистих" полімерних мембран з єдиною відмінністю – на етапі змішування полімерів до суміші додавали галуазитні нанотрубки (5 г, 5 мас.%).

2.3 Методики модифікування поверхні мембран

2.3.1. Хімічне модифікування поверхні мембрани

Для хімічного модифікування поверхні брали виготовлені в *п. 2.2.1- 2.2.3* мембрани та виконували дії в такій послідовності:

1) Активування мембрани 40%-розчином “Піранья”: мебрану занурювали в метанол на декілька секунд, далі поміщали її у попередньо приготований 40%-розчин “Піранья” ($\boldsymbol{H_2SO_4 : H_2O_2 = 3 : 1}$) та витримували 30 хвилин, слідкуючи, щоб мембрана була повністю вкрита шаром розчину. Цей розчин активує поверхню для подальшого модифікування, завдяки утворенню ОН-груп внаслідок реакції між сульфатною кислотою та гідроген пероксидом за рівнянням (2) [35].

Після цього мембрану сушили в печі за температури 70 °С протягом 16 годин.

$$H_2SO_4 + H_2O_2 = H_2SO_5 + H_2O$$
$$\downarrow\uparrow \qquad\qquad \downarrow\uparrow$$
$$2OH^{\bullet} \qquad HSO_4^{\bullet} + OH^{\bullet} \qquad (2)$$

2) Силанізація мембрани: готували 0,1 М розчин 3-ізоціанатопропіл(триметокси)силану в дихлорметані, занурювали в розчин висушену мембрану та протягом 2 годин перемішували за допомогою роликового лабораторного змішувача Stuart Scientific за температури t = 23 ± 2 °С.

3) Обробка мембрани галуазитними нанотрубками: до розчину з п.2 додавали 0,1 г галуазитних нанотрубок та залишали змішуватися ще на 1 годину. Мембрану висушували за кімнатної температури (t = 23 ± 2 °С) протягом 2 днів (рис. 2.1).

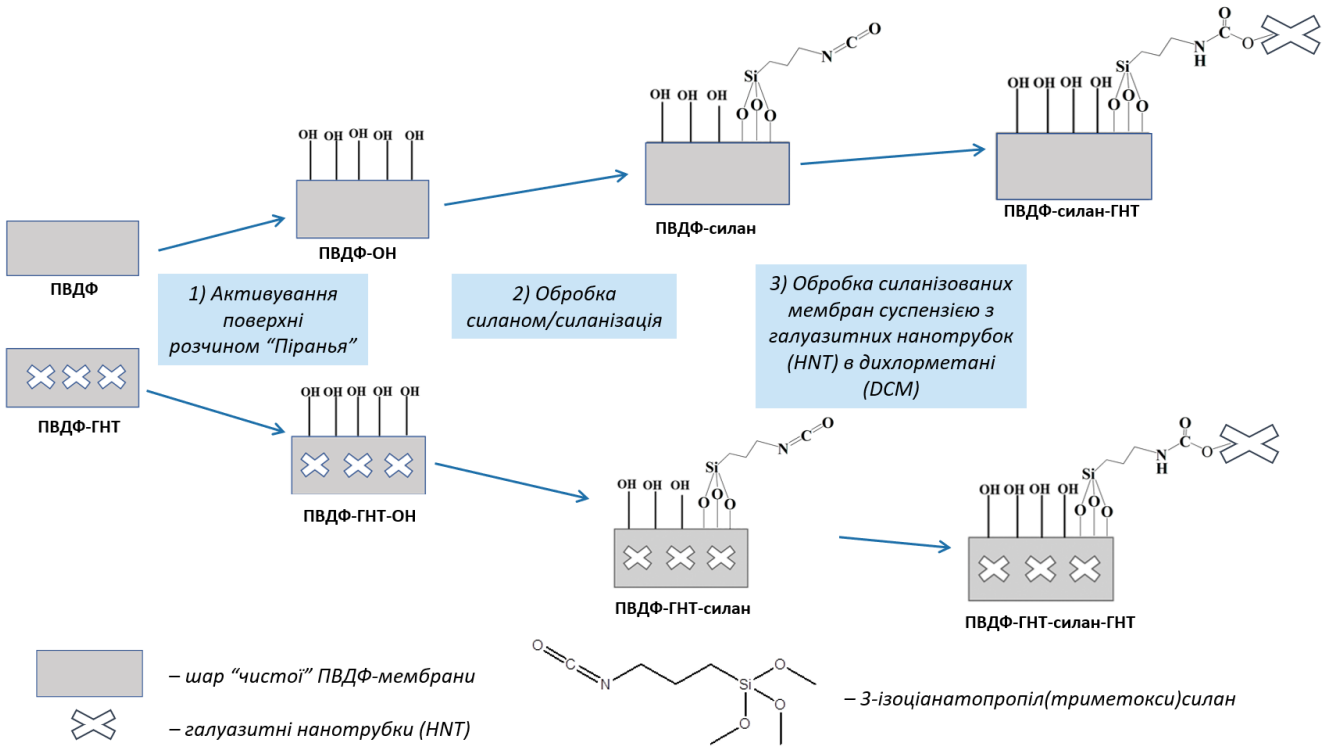


Рис. 2.1. Схема хімічного модифікування поверхні ПВФД мембран галуазитними нанотрубками

2.3.2. Гібридне фізично-хімічне модифікування поверхні мембран

Для створення фізично та хімічно модифікованих мембран повторювали алгоритм дій п. *2.3.1*, проте як сировинний матеріал брали мембрани, які вже були фізично модифіковані галуазитними нанотрубками в п. *2.2.4.* Таким чином, було одержано мембрани, зображені на рис. 2.2, які використовували для подальших досліджень їхніх властивостей.

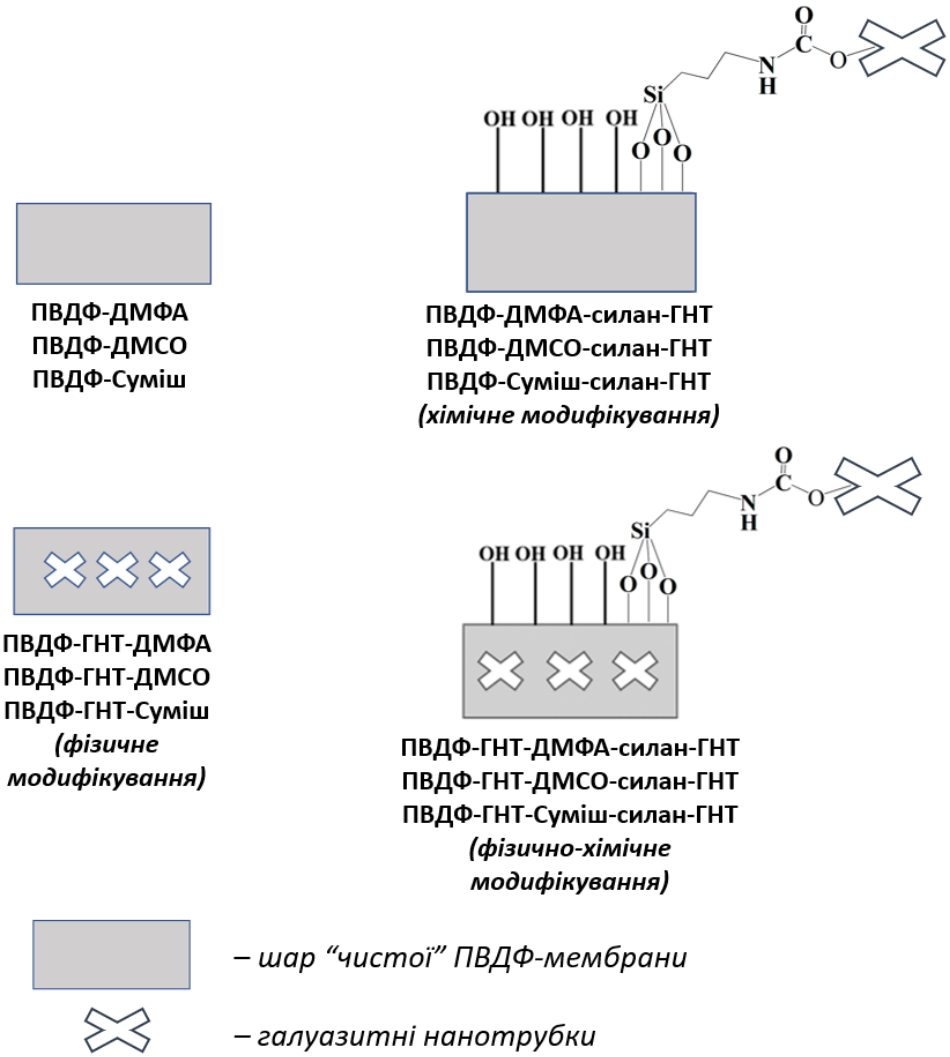


Рис. 2.2. Схематичне зображення усіх виготовлених мембран

2.4 Методи дослідження

2.4.1. Сканувальна електронна мікроскопія (SEM)

Сканувальна електронна мікроскопія є одним із найважливіших методів для дослідження морфології мембран, оскільки дозволяє отримувати детальні зображення поверхні та поперечного перерізу мембрани з дуже високою роздільною здатністю — значно вищою, ніж у звичайного оптичного мікроскопа. Особливо важливими є одержані зображення поперечного перерізу модифікованих мембран, оскільки вони дозволяють підтвердити наявність галуазитних нанотрубок в структурі мембрани.

Дослідження виконували за допомогою сканувального електронного мікроскопу FEI Nova NanoSEM 650. Для створення знімків поперечного перерізу здійснювали попередню підготовку зразків: невеликий шматок мембрани заморожували в рідкому азоті та розламували для одержання зрізу без деформацій структури.

2.4.2. ІЧ-спектроскопія

Інфрачервона (ІЧ) спектроскопія є аналітичним методом, що базується на поглинанні ІЧ-випромінювання досліджуваним зразком. Спектри, записані в середньому ІЧ-діапазоні (4000–400 $см^{-1}$), надають дані про молекулярну будову, типи хімічних зв’язків та наявність функціональних груп у зразку. Для запису ІЧ-спектрів використовували ІЧ-Фур'є спектрометр Bruker Vertex 80v (Billerica, Массачусетс, США) у діапазоні від 400 до 4000 $см^{-1}$.

Метод ІЧ-спектроскопії підтвердив успішне проведення процесів хімічного та фізично-хімічного модифікування, а також дозволив вивчити характерні піки полівініліденфлуориду. Завдяки невеликій товщині мембран, аналіз не потребував спеціальної підготовки зразка.

2.4.3. Раманівська спектроскопія

Раманівська спектроскопія — це спектроскопічний метод, який надає інформацію про молекулярну структуру, хімічний склад та взаємодії без пошкодження зразка. Досліджуючи мембрани за допомогою раманівської спектроскопії можна ідентифікувати хімічні зв'язки та функціональні групи, аналізувати структурні зміни, оцінити однорідність мембрани, відслідкувати взаємодії.

Раманівська спектроскопія виявилася ефективним методом для контролю модифікування мембран, оскільки дозволила ідентифікувати зміни у хімічній структурі після функціоналізації поверхні. Для дослідження полімерних мембран використовували спектрометр Senterra (Bruker Optik, Массачусетс, США). Спектри записували в діапазоні 90-3500 $см^{-1}$.

2.4.4. Вимірювання ζ-потенціалу

Вимірювання дзета-потенціалу є важливим методом для оцінки поверхневих властивостей полімерних мембран. Дзета-потенціал оцінює електричний потенціал, який утворюється на межі поділу між рідиною і поверхнею твердого матеріалу, а також він визначає здатність часток до агрегування або дисперсії. Модифікування мембран може змінювати їхній ζ-потенціал, що, в свою чергу, впливає на їхню стабільність у розчинах, адгезію до часток або молекул, а також на здатність до сорбції. Вимірювання дзета-потенціалу допомагає зрозуміти, чи буде мембрана схильна до забруднення і чи зможе вона ефективно фільтрувати певні речовини.

Для вимірювання дзета-потенціалу мембран використовували спеціалізований прилад Surpass3 (Anton Paar, Австрія). Процес вимірювання дзета-потенціалу здійснювали за допомогою технології електрофоретичного руху часток у рідині, де зразок мембрани опускали в розчини електроліту, і під

впливом зовнішнього електричного поля частки або молекули, що знаходяться на поверхні мембрани, рухались, що дозволило оцінити потенціал на межі поділу.

2.4.5. Аналіз розміру пор

Аналіз розміру пор виконували для вивчення та оцінки структури полімерних мембран, оскільки пори визначають не лише здатність мембрани до фільтрації, але й її ефективність у різних технологічних процесах, зокрема в очищенні води. Оскільки модифіковані мембрани часто мають пористу структуру, яка може бути змінена в результаті їхньої обробки або адаптації для конкретних завдань, аналіз розміру пор дозволяє одержати інформацію про їхні фізико-хімічні властивості. Цим методом можна визначати середній розмір пор та їх розподіл в структурі мебрани, що є особливо важливим для полімерних мембран, оскільки саме розмір пор визначає здатність мембрани фільтрувати певні частки або молекули.

У роботі використовували прилад Coulter Counter Multisizer II (Coulter Ltd.). Для аланізу використовували незабруднені зразки мембран без дефектів на поверхні.

2.4.6. Гоніометрія (вимірювання кута змочування)

Вимірювання кута змочування мембран є важливим для оцінки їх гідрофільних або гідрофобних властивостей, що впливає на їх ефективність в очищенні води. Кут змочування визначає, наскільки добре рідина поширюється по поверхні мембрани: чим менший кут, тим більш гідрофільною є поверхня, і навпаки, великий кут вказує на гідрофобність матеріалу.

У роботі цей метод використовували для встановлення змочуваності поверхні мембран. Оцінювали кут змочування гоніометром Attension Theta (Biolin Scientific, Швеція) методом сидячої краплі. Для вимірювань зразки спочатку закріплювали на скельці за допомогою клейкої стрічки.

2.4.7. Випробовування в мембранній дистиляції

Випробовування одержаних полімерних мембран у процесі мембранної дистиляції є критичним етапом для оцінки їхньої придатності до очищення морської води, де ключовими параметрами є водопроникність, стійкість до змочування та стабільність в соляному середовищі. Таке тестування мембран передбачає перевірку їх здатності забезпечувати високу продуктивність за мінімальної проникності для розчинених у воді солей.

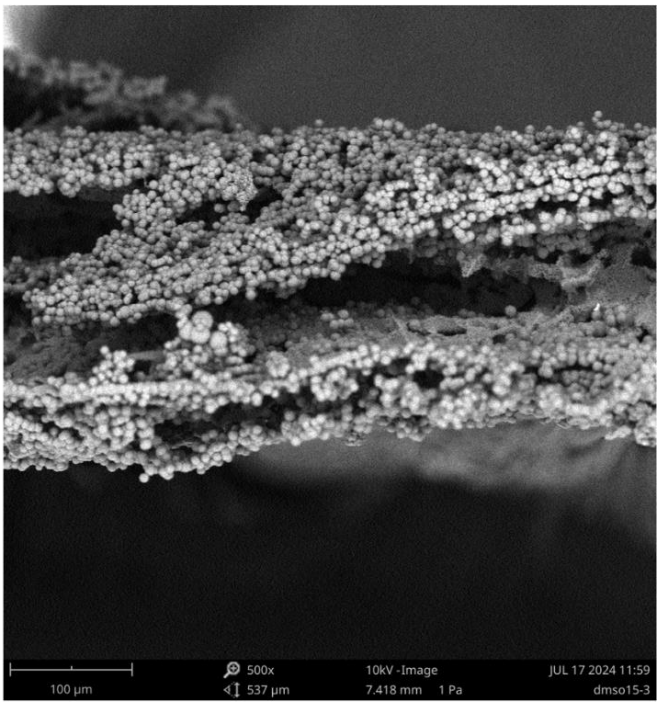
Під час дослідження використовували установки для мембранної дистиляції з повітряним прошарком (AGMD). Зразок мембрани монтували у спеціальну комірку (мембранний модуль) так, щоб одна сторона контактувала з гарячим розчином хлориду натрію, а інша — з холодною конденсаційною стінкою. Температура кріостату дорівнювала 20 ± 2 °C, а температура термостату — 80 ± 2 °C. Концентрація розчину хлориду натрію, який фільтрували за допомою мембранної дистиляції, складала 0,5 М. Концентрацію NaCl пермеату вимірювали методом кондуктометрії з використанням кондуктометра Elmetron CPC-505.

РОЗДІЛ 3
РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

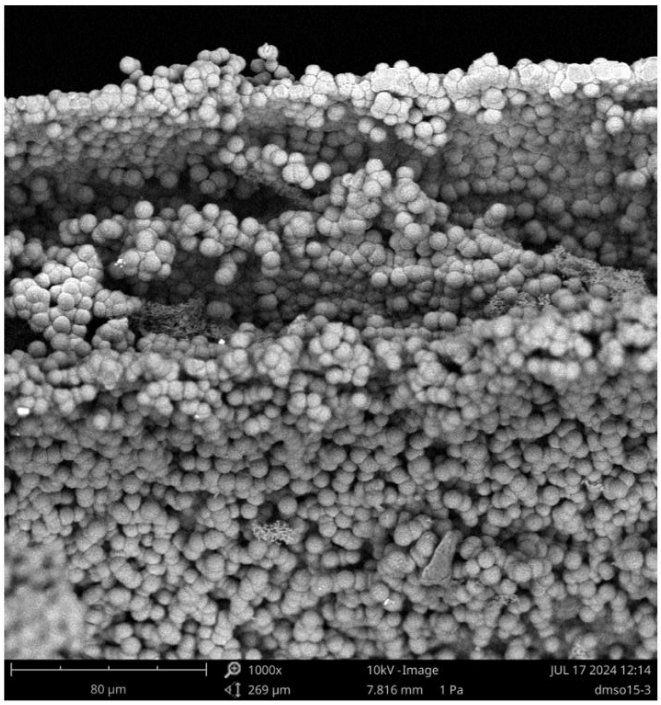
3.1 Структурні характеристики мембран

3.1.1. Структура поперечного перерізу немодифікованих мембран

За допомогою сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) було виконано сканування поверхні та поперечного перерізу мембран, які не було модифіковано, і відповідні зображення зразків представлені на рисунках 3.1, 3.2 та 3.3.



А. ПВДФ-ДМСО 15 хв. у збільшенні 500х

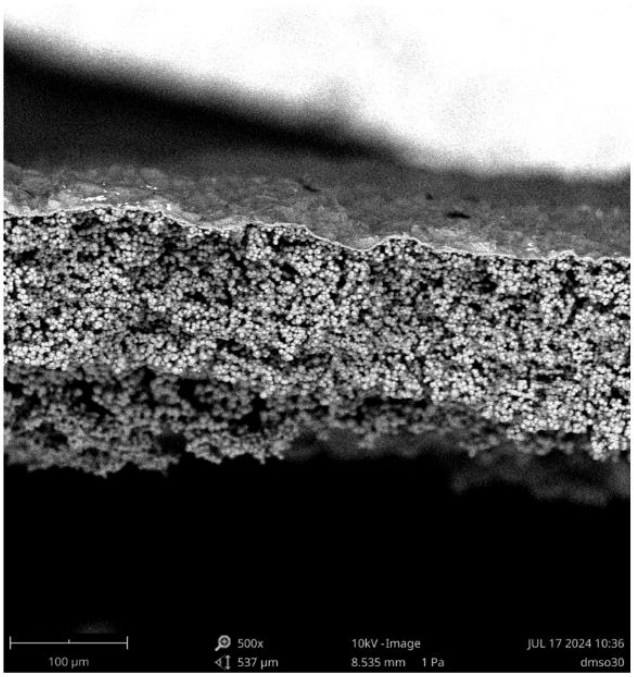


Б. ПВДФ-ДМСО 15 хв. у збільшенні 1000х

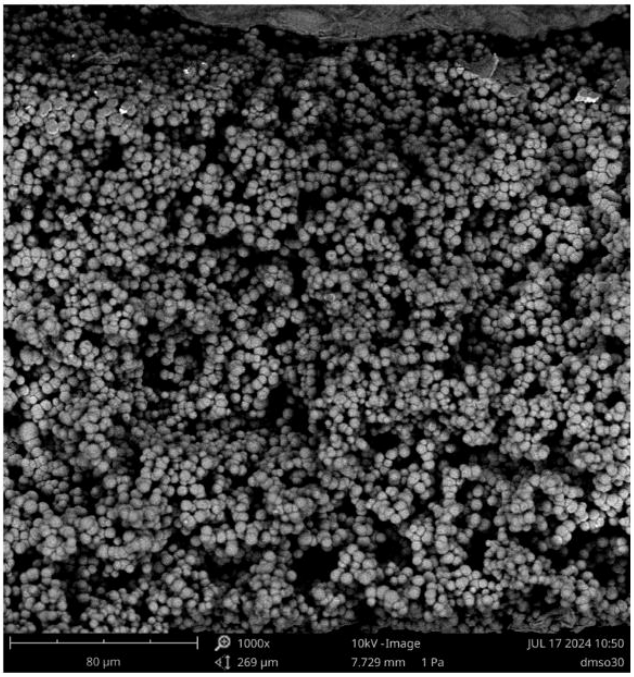
Рис. 3.1. СЕМ зображення поперечного перерізу ПВДФ-мембрани з розчинником ДМСО та часом його випаровування 15 хвилин

Завдяки СЕМ-аналізу поперечного перерізу було встановлено, що ПВДФ мембрани з розчинником ДМФА мають значно кращу структуру, ніж з розчинником ДМСО, тому, передбачувано, що будуть більш міцними та довговічними під час використання в МД. Також з'ясовано, що оптимальним часом випаровування розчинника на повітрі є 30 хвилин – мембрани з таким

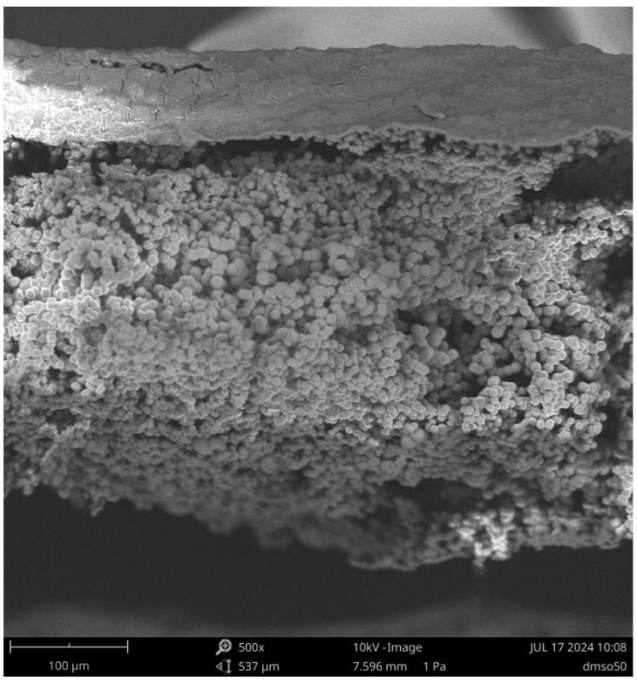
часом мали найкращі структурні властивості. Тому подальші етапи модифікування різними методами здійснювали з ПВДФ мембранами з розчинником ДМФА та часом випаровування 30 хвилин.



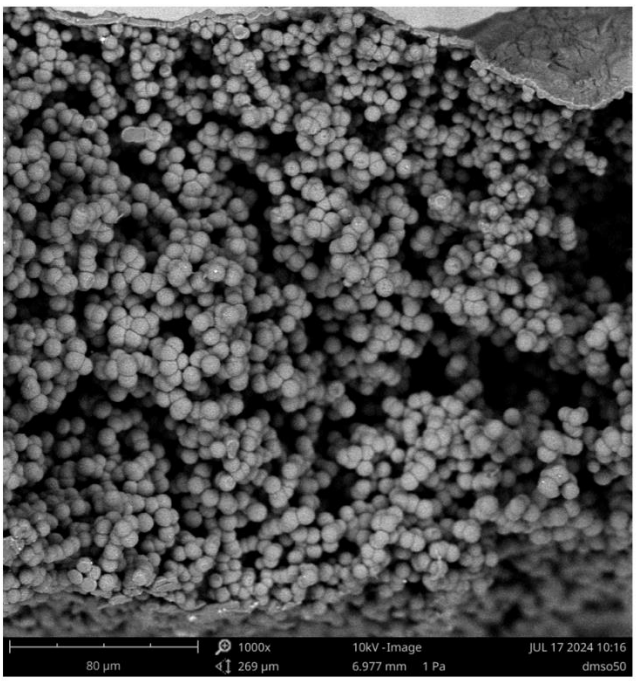
А. ПВДФ-ДМСО 30 хв. у збільшенні 500х



Б. ПВДФ-ДМСО 30 хв. у збільшенні 1000х

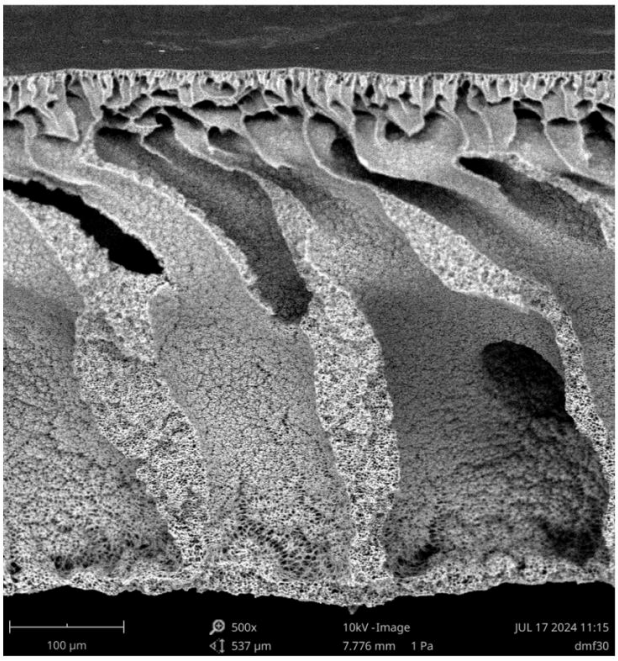


В. ПВДФ-ДМСО 50 хв. у збільшенні 500х

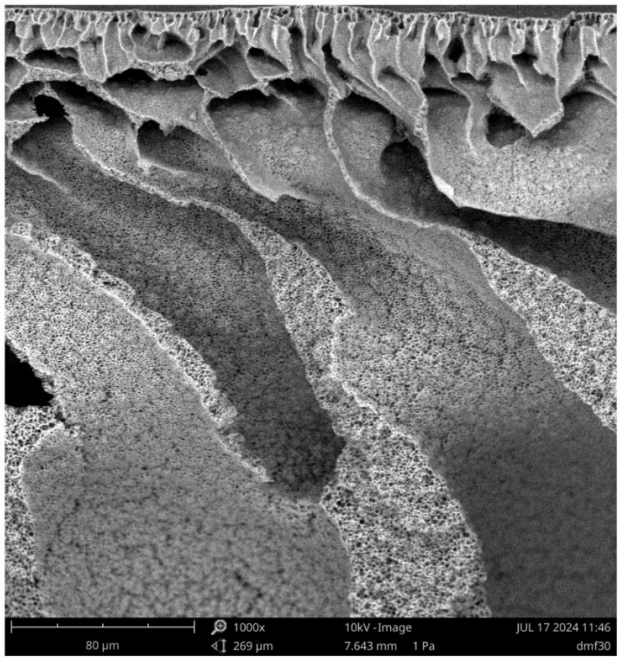


Г. ПВДФ-ДМСО 50 хв. у збільшенні 1000х

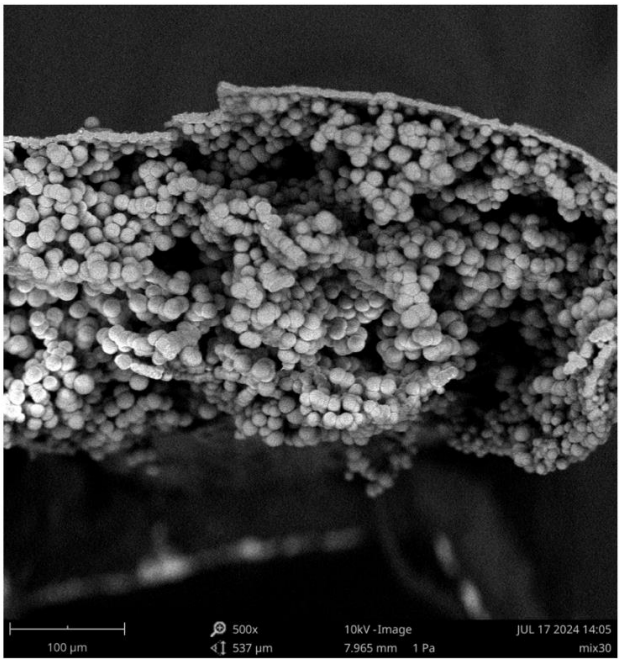
Рис. 3.2. СЕМ зображення поперечного перерізу полівіліденфлуоридних мембрани з розчинником ДМСО та часом випаровування 30 (А,Б) і 50 (В, Г) хвилин



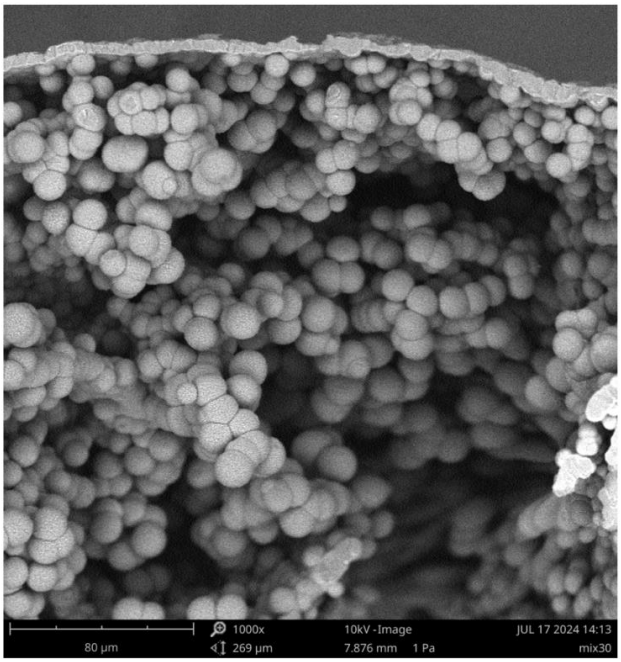
А. ПВДФ-ДМФА 30 хв. у збільшенні 500х



Б. ПВДФ-ДМФА 30 хв. у збільшенні 1000х



В. ПВДФ-Суміш 30 хв. у збільшенні 500х



Г. ПВДФ-Суміш 30 хв. у збільшенні 1000х

Рис. 3.3. СЕМ зображення поперечного перерізу ПВДФ-мембрани з розчинниками ДМФА (час випаровування – 30 хв.) (А, Б) та сумішшю ДМСО та Cyrene™ 1:1 (час випаровування – 30 хв.) (В, Г)

Використання в якості розчинника суміші ДМСО та біорозчинника Cyrene™ у співвідношенні 1:1 не було виправданим, бо такі мембрани мали найгіршу структуру та механічну міцність відповідно.

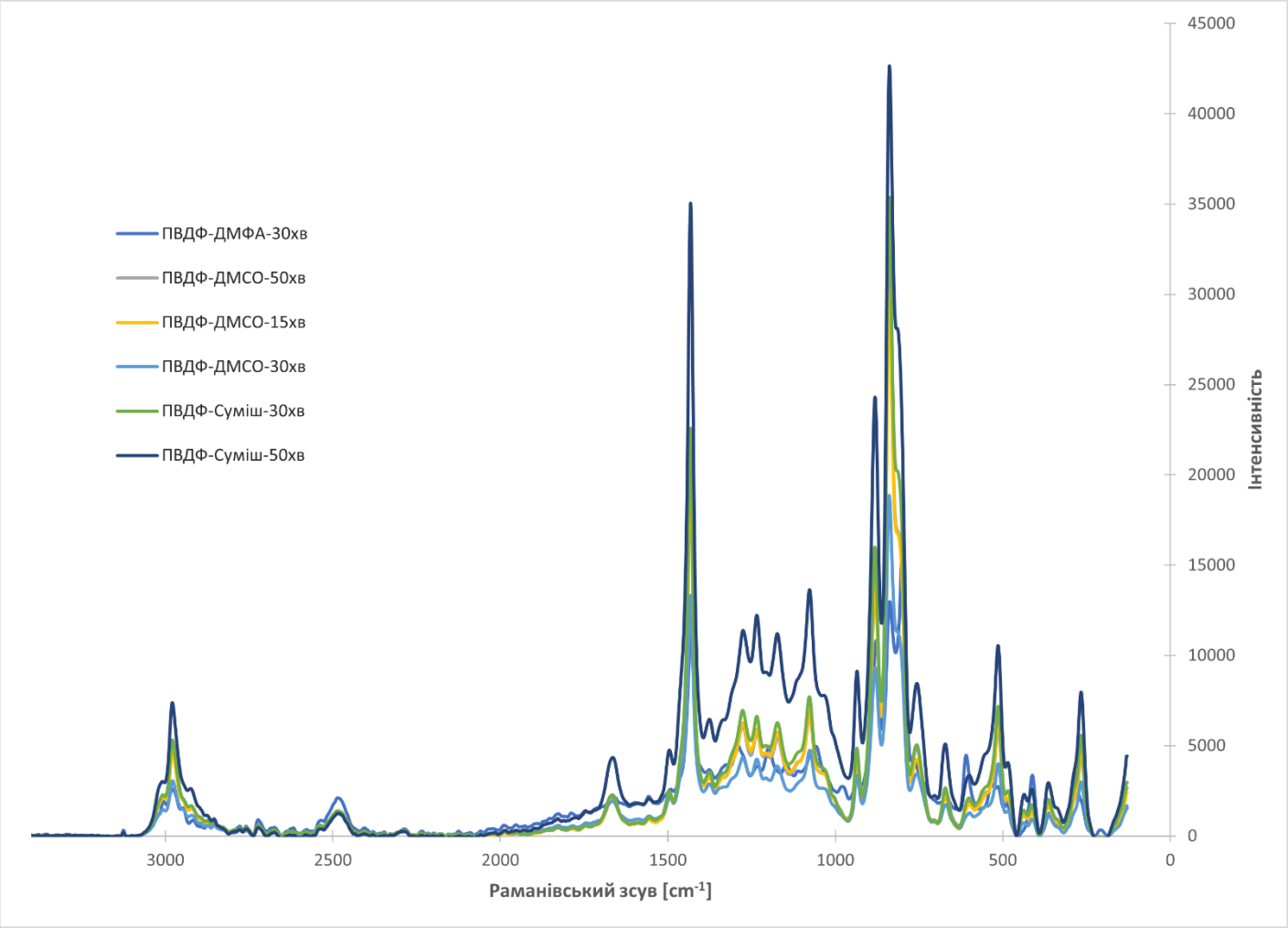


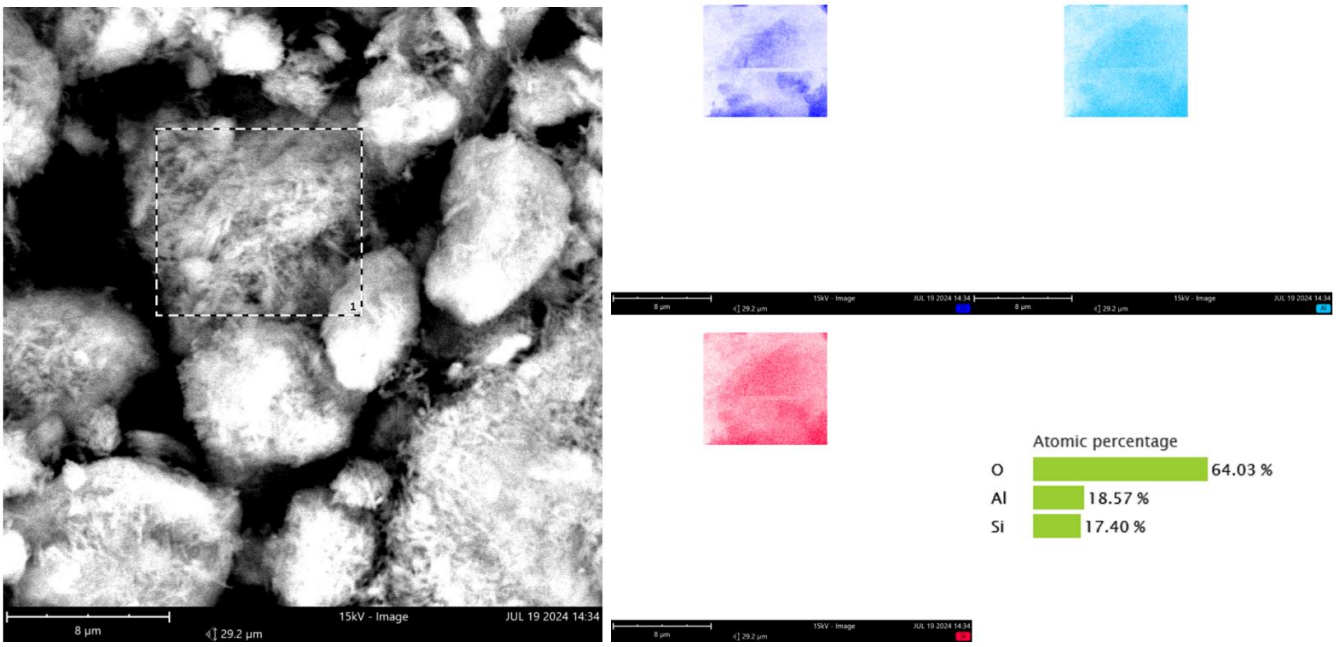
Рис. 3.4. Раман спектри немодифікованих мембран: ПВДФ мембрана з розчинником ДМФА і часом випаровування 30 хвилин; ПВДФ мембрани з розчинником ДМСО і часом випаровування 15, 30 і 50 хвилин та ПВДФ мембрани, в яких як розчинник використовували суміш ДМСО та Cyrene™ (1:1) та часом випаровування розчинника 30 і 50 хвилин

Для дослідження структури мембран використали метод Раманівської спектроскопії чи спектроскопії комбінаційного розсіювання. Одержані в діапазоні 100-3800 $см^{-1}$ спектри зразків зображені на рис. 3.4. Раманова спектростопія є найбільш простим і швидким методом для одержання інформації про молекулярні структури. Спільні смуги в області 2850-3000 $см^{-1}$ та 750-850 $см^{-1}$повязані з υ(C−H) та υ(C−F), які належать полівініліденфлуориду. Смуги в області 1430 $см^{-1}$, які можна спостерігати для спектрів ПВДФ-Суміш-

50 хв. та ПВДФ-Суміш-30 хв. дає біорозчинник Cyrene™, завдяки наявності в структурі гетероцикла.

Для модифікування ПВДФ-мембран використовували галуазитні нанотрубки (ГНТ), тому було важливим їх також дослідити з використанням енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії у поєднанні із сканувальною електронною мікроскопією. Результати аналізу зображено на рис. 3.5.

Як відомо, галуазитні нанотрубки мають хімічну формулу $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$. Немодифіковані полівініліденфлуоридні мембрани не містять у своєму атомному складі Алюміній та Силіцій, тому за вмістом цих елементів в модифікованих мембранах можна зробити висновок про успішність проведення процесу хімічного, фізичного та фізично-хімічного модифікування.



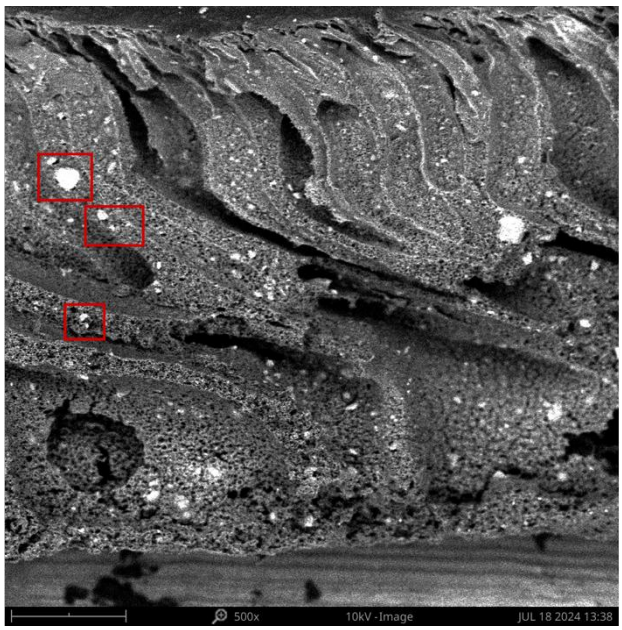
А. ГНТ у збільшенні 3000х Б. Атомний аналіз галуазитних нанотрубок

Рис. 3.5. СЕМ-ЕДС зображення поверхні галуазитних нанотрубок (А) та результати аналізу їх атомного складу (Б)

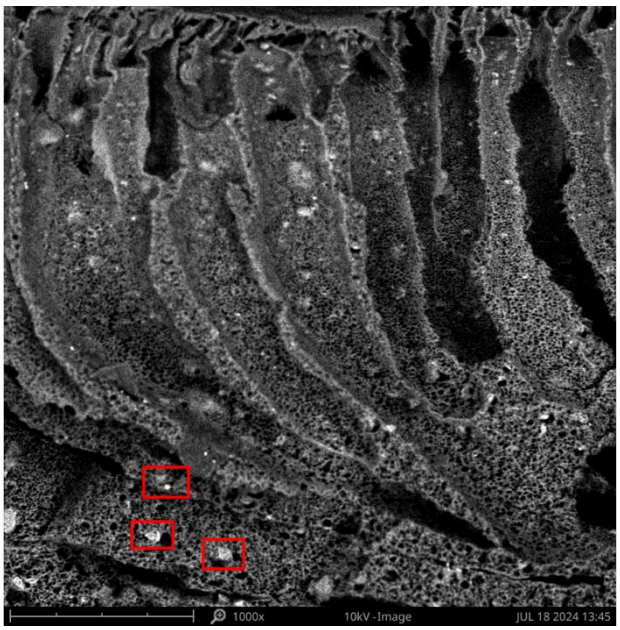
3.1.2. Структура поперечного перерізу фізично модифікованих мембран

Фізичне модифікування мембран передбачало введення в структуру ПВДФ мембран галуазитних нанотрубок на етапі приготування полімерного розчину. На

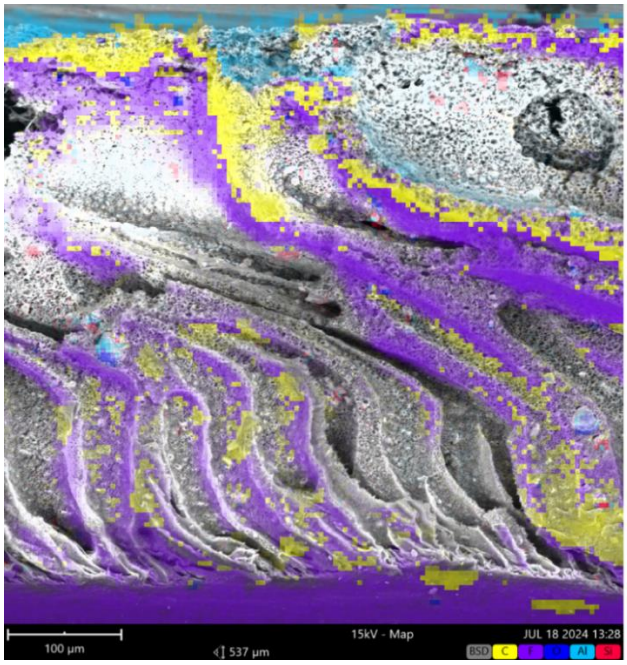
рис. 3.6 (А, Б) зображена структура такої мембрани, де ГНТ виділені червоним кольором. Атомний аналіз допоміг підтвердити наявність в мембрані галуазитних нанотрубок, оскільки в складі з'явилися Алюміній та Силіцій, які є в хімічному складі ГНТ. Процес фізичного модифікування можна вважати успішним.



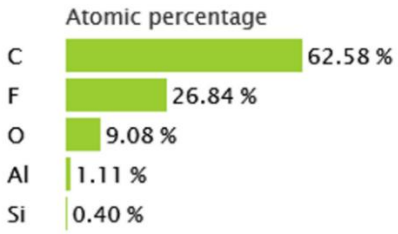
А. ПВДФ-ДМФА-ГНТ 30 хв. у зб. 500х



Б. ПВДФ-ДМФА-ГНТ 30 хв. у зб. 1000х



В. СЕМ-ЕДС зображення ПВДФ-ДМФА-ГНТ 30 хв.



Г. Атомний склад ПВДФ-ДМФА-ГНТ 30 хв.

Рис. 3.6. СЕМ зображення поперечного перерізу фізично модифікованої ГНТ ПВДФ-мембрани з розчинником ДМФА (час випаровування – 30 хвилин) (А, Б) та результати ЕДС дослідження мембрани (В, Г)

3.1.3. Структура поперечного перерізу і поверхні хімічно модифікованих мембран

Хімічне модифікування мембран полягало у функціоналізації поверхні ПВДФ мембран галуазитними нанотрубками із попереднім активуванням і силанізацією поверхні.

На рис. 3.7 проілюстровано схему хімічного модифікування поверхні ПВДФ мембран за допомогою ГНТ.

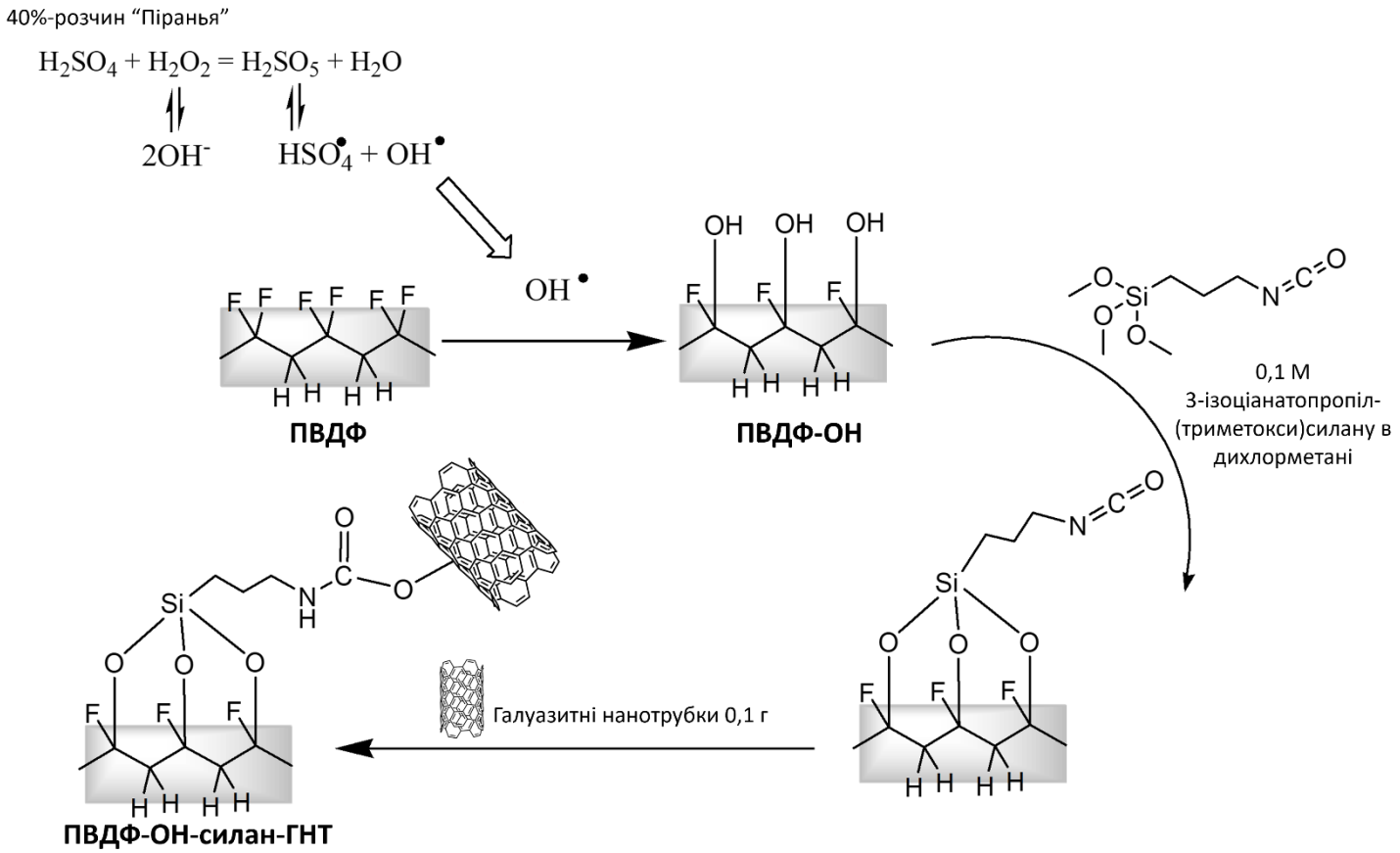


Рис. 3.7. Схема хімічного модифікування полівініліденфлуоридних мембран галуазитними нанотрубками в три етапи: 1) активування поверхні 40%-розчином "Піранья"; 2) силанізація поверхні 0,1 М розчином 3-ізоціанатопропіл-(триметокси)силану в дихлорметані; 3) обробка галуазитними нанотрубками (0,1 г)

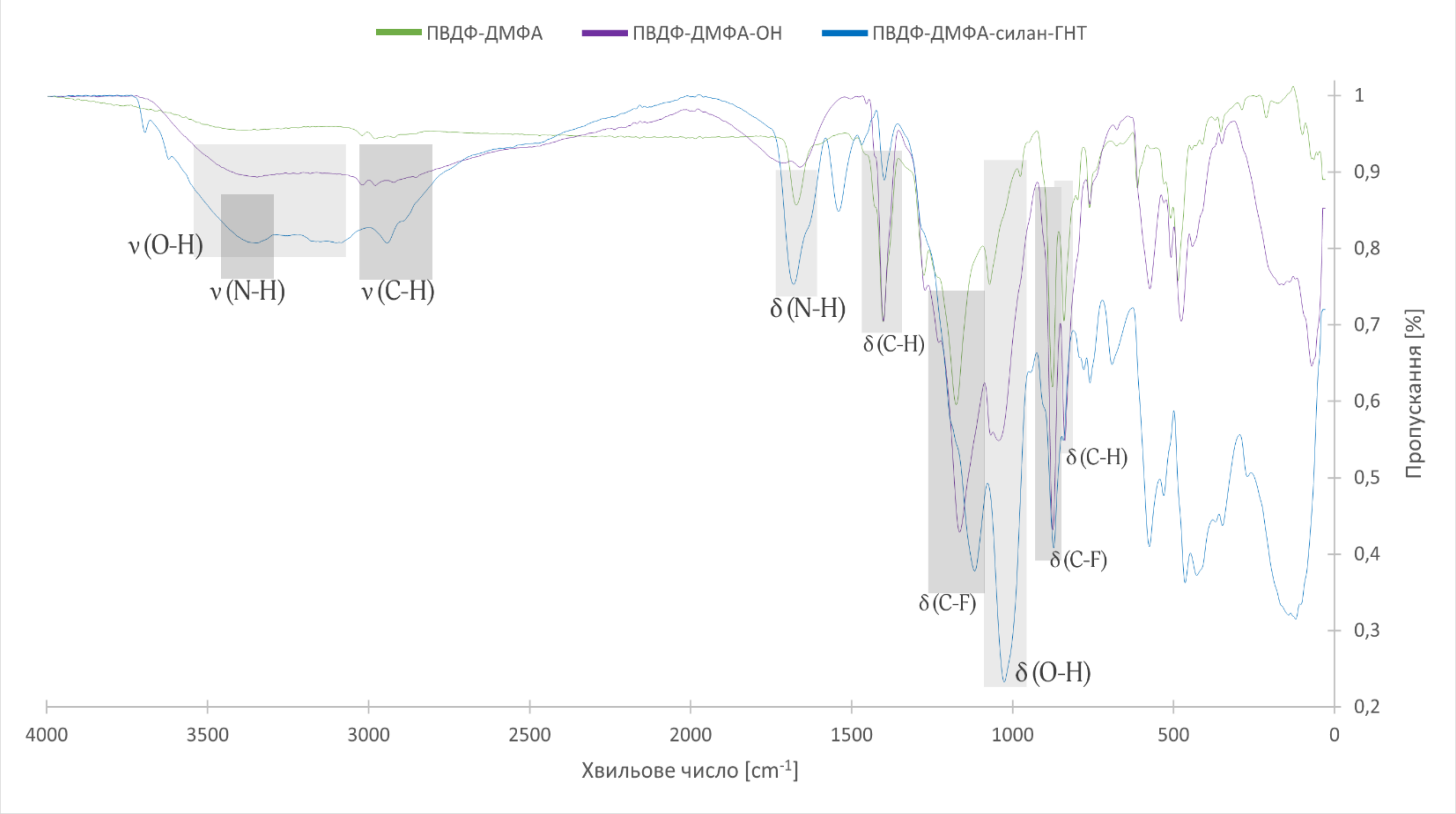


Рис. 3.8. ІЧ-спектри ПВДФ-ДМФА, ПВДФ-ДМФА-ОН та ПВДФ-ДМФА-силан-ГНТ мембран

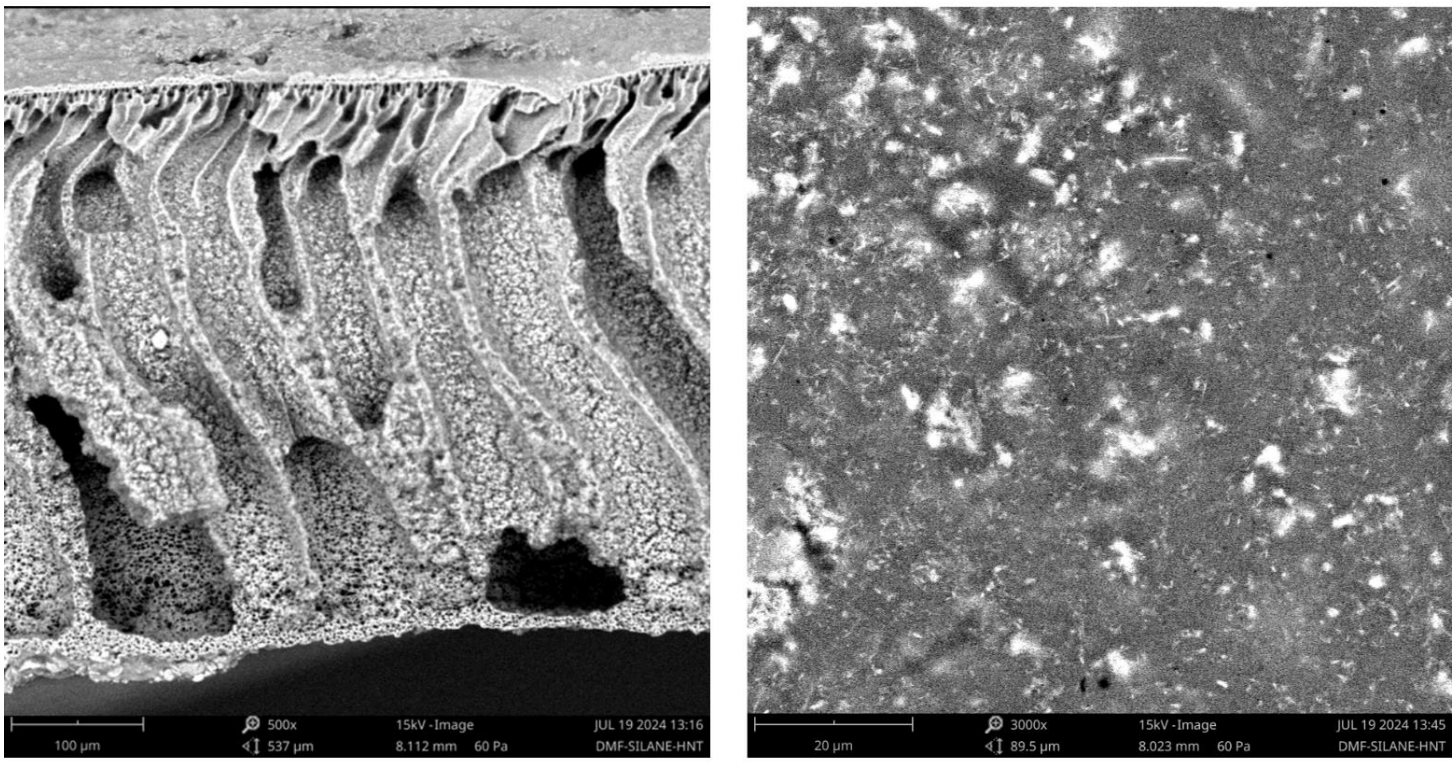
Для підтвердження успішності модифікування поверхні застосовували метод ІЧ спектроскопії, яким визначено зміни у структурі на етапі активування поверхні розчином “Піранья” та обробки галуазитними нанотрубками.

На рис. 3.8 продемострovано ІЧ-спектри мембран: немодифікованої ПВДФ-ДМФА, активованої ПВДФ-ДМФА-ОН (введені ОН-групи на поверхні) та ПВДФ-ДМФА-силан-ГНТ. Окрім спільних для всіх мембран смуг поглинання валентних С-Н (2940 $см^{-1}$) і деформаційних коливань С-Н (840 $см^{-1}$, 1400 $см^{-1}$) та С-F (870 $см^{-1}$, 1100-1150 $см^{-1}$), які належать полівініліденфлуориду, спектри містять й інші характерні смуги поглинання.

У ділянці спектру 3100-3500 $см^{-1}$ для ПВДФ-ДМФА-ОН можна спостерігати валентні коливання ОН-групи, що додатково підтверджуються деформаційними коливаннями О-Н (1000-1050 $см^{-1}$) та позаплощинними деформаційними С-Н (840 $см^{-1}$). Це вказує на ефективність активування поверхні

розчином “Піранья”. Також на спектрі ПВДФ-ДМФА-силан-ГНТ зафіксовано смуги поглинання 3360 та 1680 $см^{-1}$, які відповідають валентним і деформаційним коливанням N-H 3-ізоціанатопропіл(триметокси)силану.

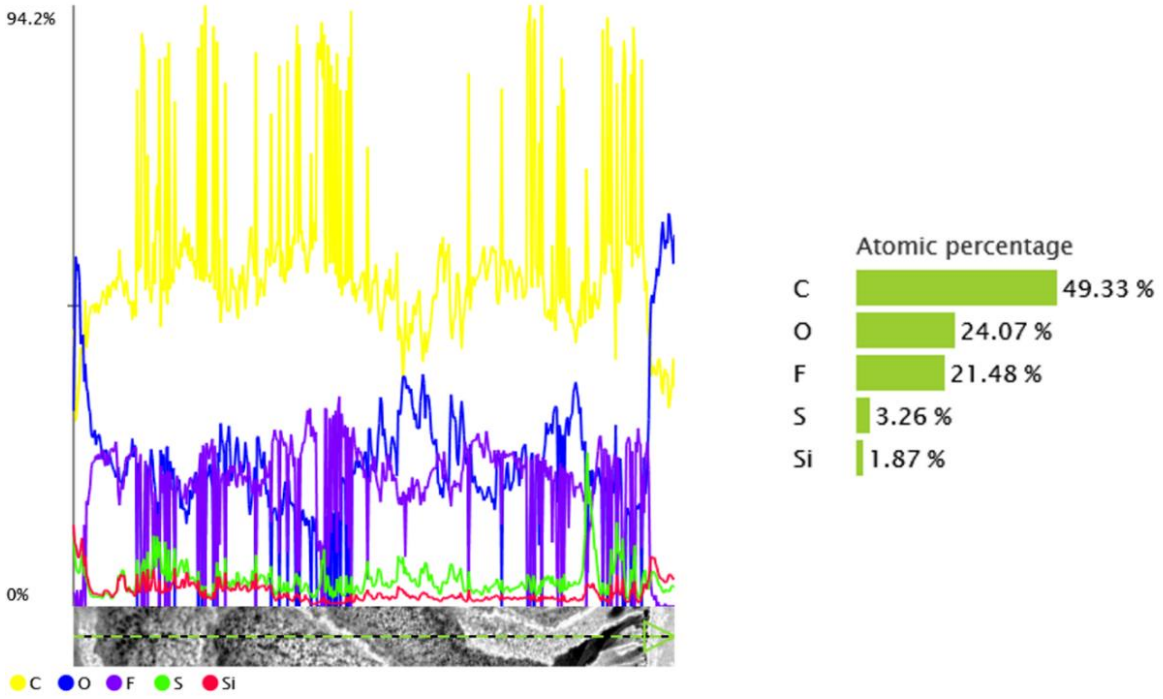
На рисунку 3.9 (А) продемонстровано СЕМ зображення структури поперечного перерізу такої мембрани, а також СЕМ зображення її поверхні (Б).



А. ПВДФ-ДМФА-силан-ГНТ 30 хв. у зб. 500х Б. ПВДФ-ДМФА-силан-ГНТ 30 хв. у зб. 3000х

Рис. 3.9. СЕМ зображення поперечного перерізу (А) та поверхні (Б) хімічно модифікованої галуазитними нанотрубками ПВДФ-мембрани з розчинником ДМФА (час випаровування – 30 хвилин)

Енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія (рис. 3.10) підтвердила наявність нанотрубок в об’ємі мембрани завдяки виявленному елементу Силіцію — характерний для хімічного складу ГНТ елемент. Це свідчить про успішність процесу хімічного модифікування.



А.Атомний аналіз ПВДФ-ДМФА-силан-ГНТ 30 хв. Б.Атомний склад ПВДФ-ДМФА-силан-ГНТ 30 хв.

Рис. 3.10. Результати аналізу атомного складу хімічно модифікованої галуазитними нанотрубками ПВДФ-мембрани з розчинником ДМФА (час випаровування – 30 хвилин)

3.1.4. Структура поверхні і поперечного перерізу хімічно та фізично модифікованих мембран

Фізично-хімічне модифікування передбачало об'єднання підходів хімічного та фізичного модифікування: галуазитні нанотрубки було введено в структуру, так і на поверхню полівініліденфлуоридної мембрани у разі формування з розчинником диметилформамідом та часом його випаровування 30 хвилин.

Для перевірки якості активування поверхні 40%-розчином “Піранья” ПВДФ-ГНТ-ДМФА, методом ІЧ спектроскопії було досліджено: ПВДФ-ГНТ-ДМФА (до активування) та ПВДФ-ГНТ-ДМФА-ОН (після активування), і проілюстровано ці спектри на рис. 3.11.

Смуги поглинання в діапазоні 2900-3500 $см^{-1}$ та 1030-1050 $см^{-1}$ належать валентним і деформаційним коливанням ОН-зв'язку, що свідчить про наявність ОН-груп на поверхні ПВДФ-ГНТ-ДМФА-ОН мембрани. Спектри також зафіксували характерні для полівініліденфлуориду смуги поглинання деформаційних коливань С-Н (850 $см^{-1}$ та 1400 $см^{-1}$) та С-F (875 $см^{-1}$, 1160 $см^{-1}$).

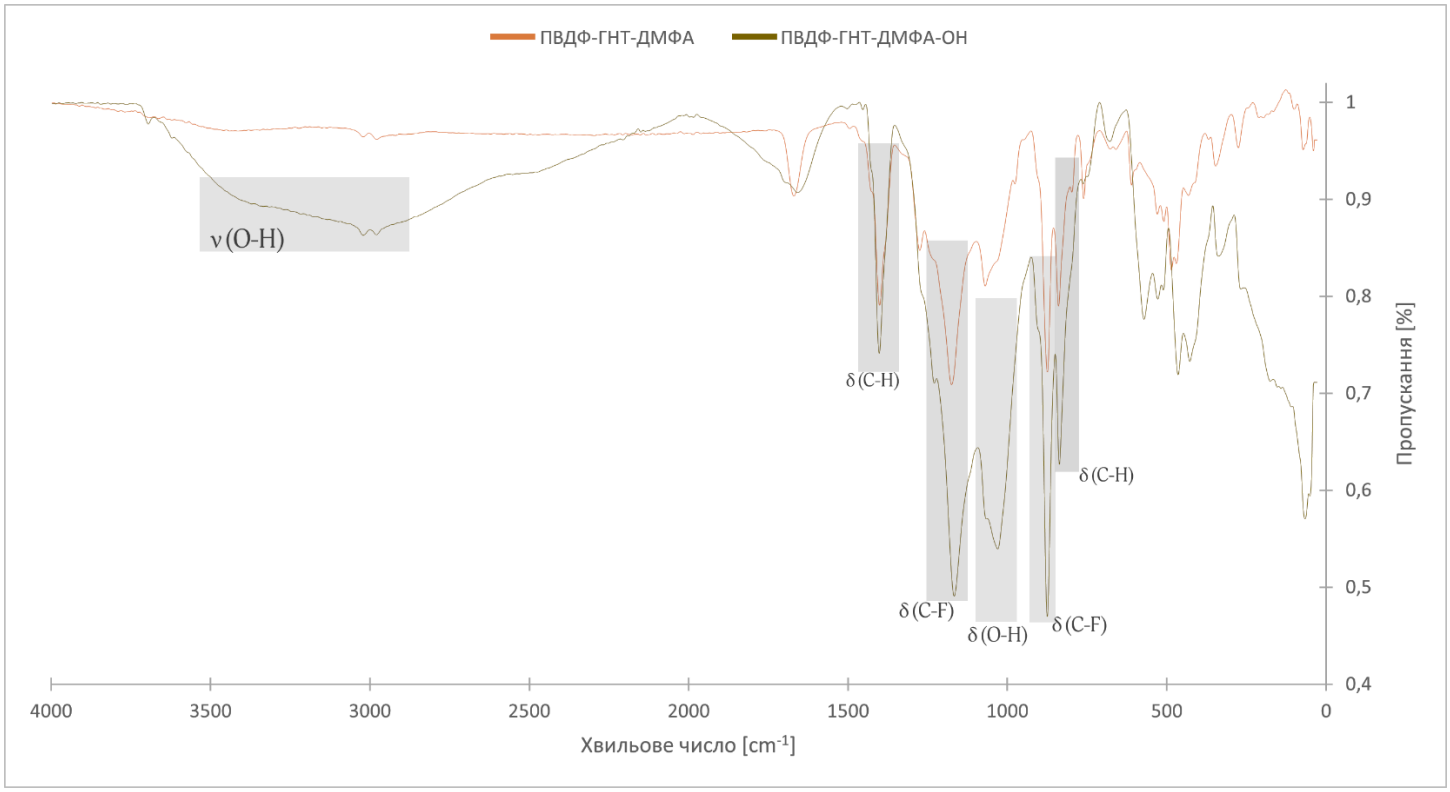
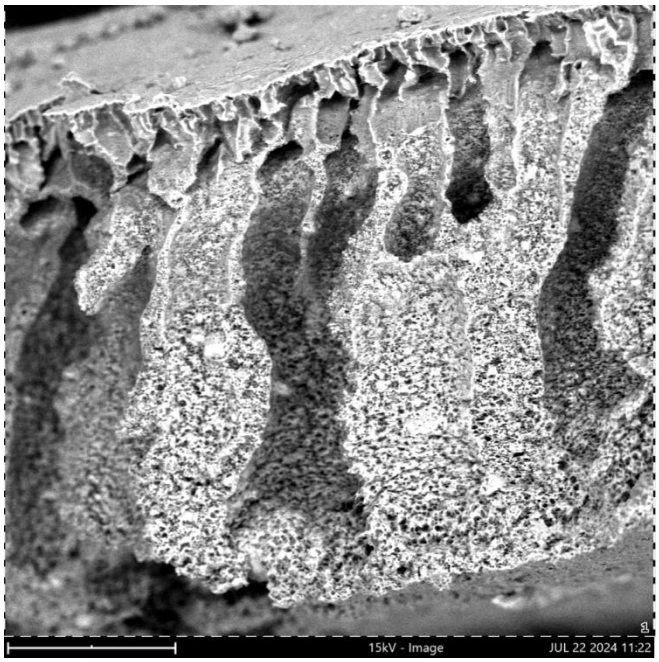
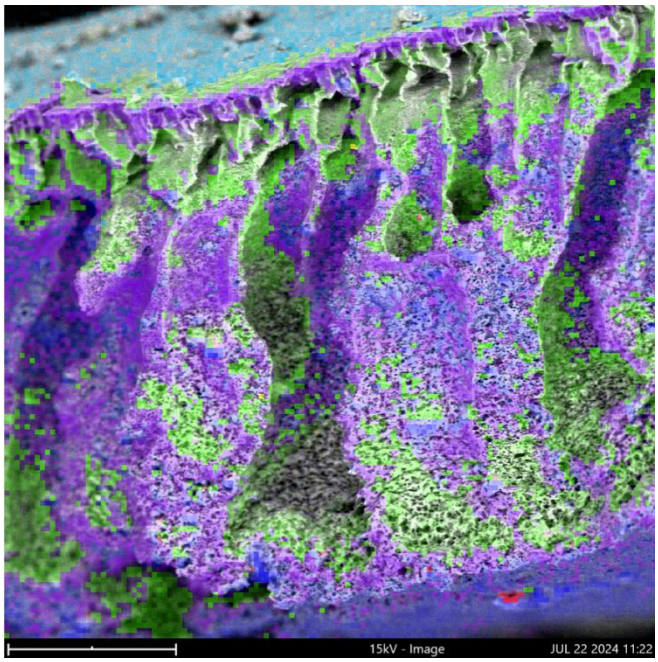


Рис. 3.11. ІЧ-спектри ПВДФ-ГНТ-ДМФА та ПВДФ-ГНТ-ДМФА-ОН мембран

На рис. 3.12 (А) зображенна структура поперечного перерізу модифікованої мембрани у збільшенні 500х та ЕДС зображення (Б). У таблиці 3.1 підсумовано результати атомного аналізу ПВДФ-ГНТ-ДМФА-силан-ГНТ-мембрани, які містять інформацію про наявність хімічних елементів у структурі досліджуваного зразку. . Встановлено, що мембрана містить у своєму складі Алюміній та Силіцій, що означає успішно реалізований процес фізичного і хімічного модифікування.



А. ПВДФ-ГНТ-ДМФА-силан-ГНТ 30 хв. у зб. 500х



Б. ЕДС зображення ПВДФ-ГНТ-ДМФА-силан-ГНТ 30 хв.

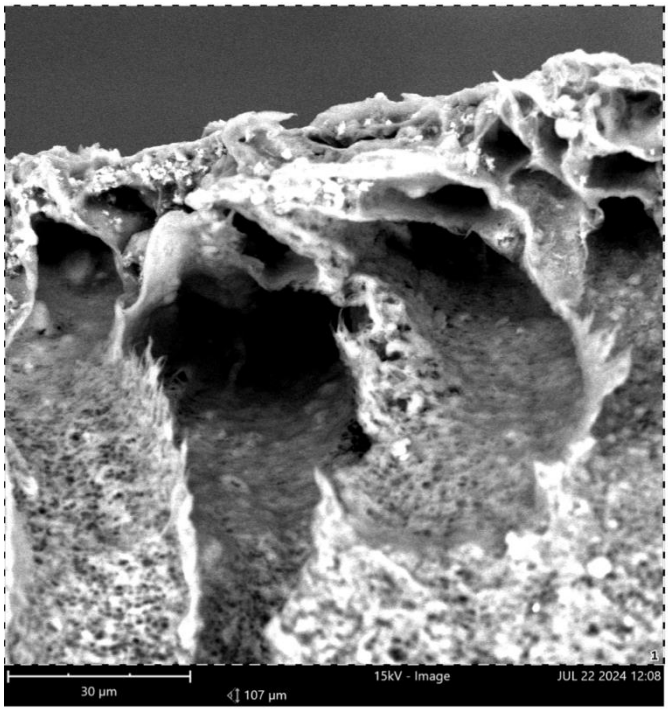
Рис. 3.12. СЕМ зображення поперечного перерізу (А) хімічно та фізично модифікованої галуазитними нанотрубками ПВДФ мембрани з розчинником ДМФА (час випаровування – 30 хвилин) та результати ЕДС спектроскопії мембрани (Б)

Таблиця 3.1 Результати ЕДС аналізу поперечного перерізу ПВДФ-ГНТ-ДМФА-силан-ГНТ (1)

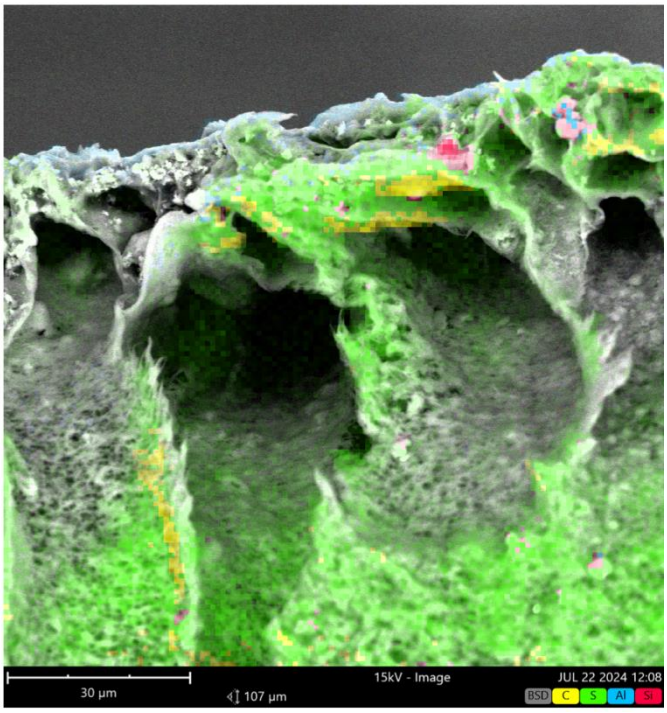
Номер елемента	**Хімічний символ**	**Назва елемента**	**Атомна концентрація (%)**	**Масова концентрація (%)**
6	C	Карбон	39,92	30,09
8	O	Оксиген	28,61	28,72
9	F	Флуор	26,46	31,55
16	S	Сульфур	3,50	7,04
14	Si	Силіцій	0,80	1,40
13	Al	Алюміній	0,71	1,20

Було також досліджено ПВДФ-ГНТ-ДМФА-силан-ГНТ-мембрану у збільшені 1000х. Результати сканувальної електронної мікроскопії поперечного

перерізу та ЕДС аналізу зразка наведені на рисунку 3.13 та в таблиці 3.2 відповідно.



А. ПВДФ-ГНТ-ДМФА-силан-ГНТ 30 хв. у зб. 1000х



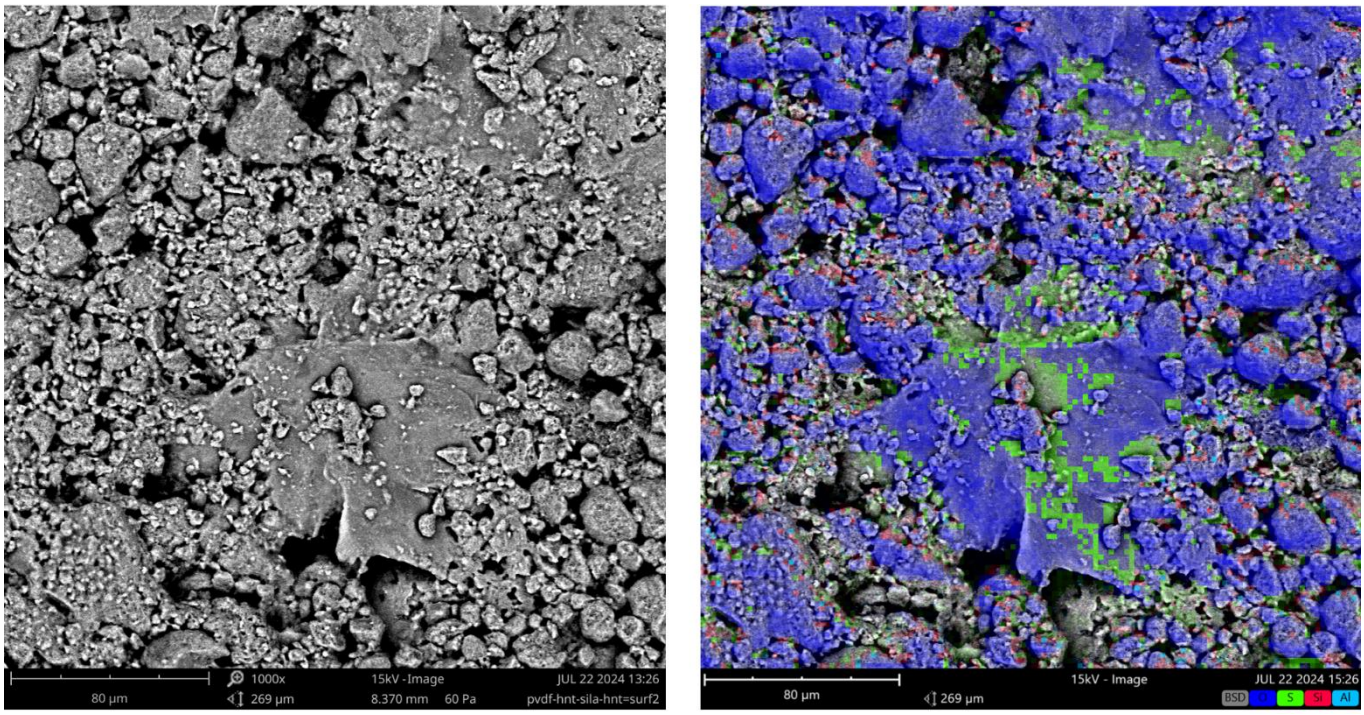
Б. ЕДС зображення ПВДФ-ГНТ-ДМФА-силан-ГНТ 30 хв.

Рис. 3.13. СЕМ зображення поперечного перерізу (А) хімічно та фізично модифікованої ГНТ полівініліденфлуоридної мембрани з ДМФА в якості розчинника (час випаровування – 30 хв.) і ЕДС зображення(Б)

Таблиця 3.2 Результати ЕДС аналізу поперечного перерізу ПВДФ-ГНТ-ДМФА-силан-ГНТ

Номер елемента	**Хімічний символ**	**Назва елемента**	**Атомна концентрація (%)**	**Масова концентрація (%)**
6	C	Карбон	43,17	32,16
8	O	Оксиген	30,72	30,48
9	F	Флуор	16,88	19,89
16	S	Сульфур	6,09	12,11
13	Al	Алюміній	1,62	2,71
14	Si	Силіцій	1,52	2,65

Поверхню ПВДФ-ГНТ-ДМФА-силан-ГНТ-мембрани дослідили сканувальною електронною мікроскопією. СЕМ-зображення та результати ЕДС аналізу зразка мембрани наведені на рисунку 3.14 та в таблиці 3.3 відповідно. Атомна та масові концентрації Силіцію та Алюмінію є відносно високими, тому процес модифікування можна вважати успішним.



А. ПВДФ-ГНТ-ДМФА-силан-ГНТ 30 хв. у зб. 1000х Б. ЕДС зображення ПВДФ-ГНТ-ДМФА-силан-ГНТ 30 хв.

Рис. 3.14. СЕМ зображення поверхні (А) хімічно і фізично модифікованої галуазитними нанотрубрами полівініліденфлуоридної мембрани з розчинником ДМФА (час випаровування – 30 хв.) та ЕДС зображення (Б)

Таблиця 3.3 Результати ЕДС аналізу поверхні ПВДФ-ГНТ-ДМФА-силан-ГНТ

Номер елемента	**Хімічний символ**	**Назва елемента**	**Атомна концентрація (%)**	**Масова концентрація (%)**
8	O	Оксиген	76,74	64,38
16	S	Сульфур	8,43	14,17
14	Si	Силіцій	7,83	11,54
13	Al	Алюміній	7,00	9,91

3.2 Поверхневі властивості мембран

3.2.1. Схильність до забруднення

Забруднення полімерної мембрани під час фільтрації є поширеною проблемою, яка призводить до зниження ефективності процесу та зменшення терміну служби мембрани, і може бути викликана накопиченням органічних речовин, колоїдів, мікроорганізмів або неорганічних відкладень на її поверхні чи в порах. Унаслідок цього явища збільшується опір фільтрації, а потік проникної речовини через мембрану з часом зменшується. Дзета-потенціал (ζ), виміряний методом стрімінг-потенціалу, є важливим параметром для характеристики полімерних мембран, оскільки дозволяє виявити навіть незначні зміни поверхневого заряду після процесу модифікації, а отже дослідити її стійкість до забруднення під час процесу фільтрації.

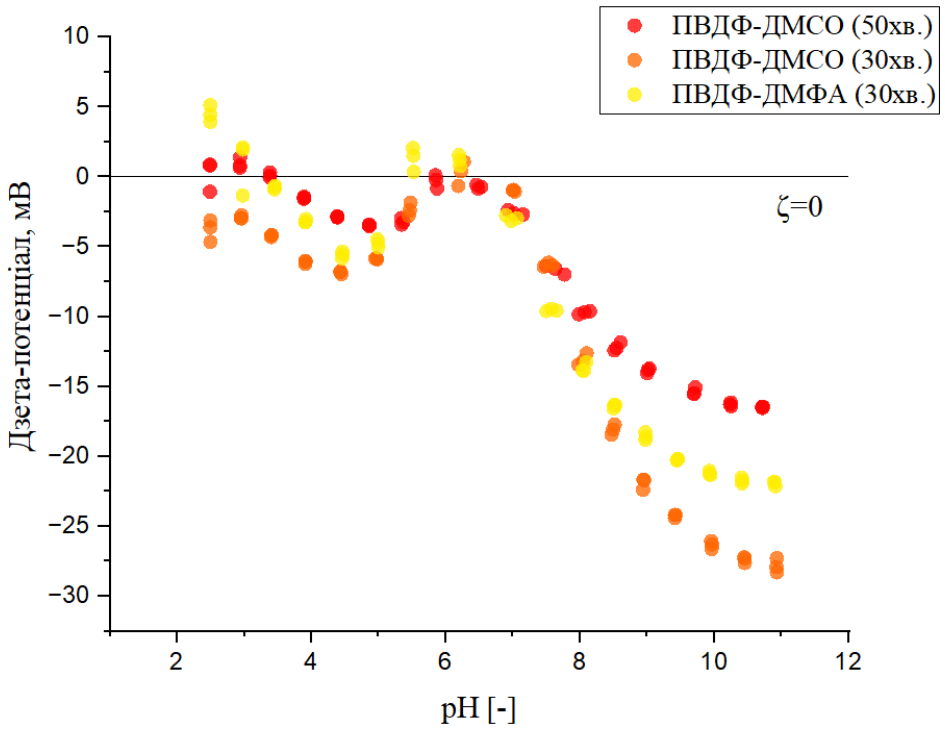


Рис. 3.15. Графік залежності дзета-потенціалу від рівня pH: вплив розчинника і часу його випаровування

Вимірювання струму, що протікає, дозволяє виявити зміни на поверхні мембрани. Чисті полімерні мембрани зазвичай демонструють високий від'ємний дзета-потенціал. Зменшення від'ємного дзета-потенціалу свідчить про забруднення поверхні мембрани.

На рис. 3.15 зображено графік залежності ζ -потенціалу від рівня pH, за яким дослідили вплив розчинника та часу його випаровування на забруднюваність мембран. Встановлено, що мембрани з часом випаровування 30 хвилин будуть менше забруднюватись у процесі мембранної дистиляції, ніж з часом випаровування 50 хв.

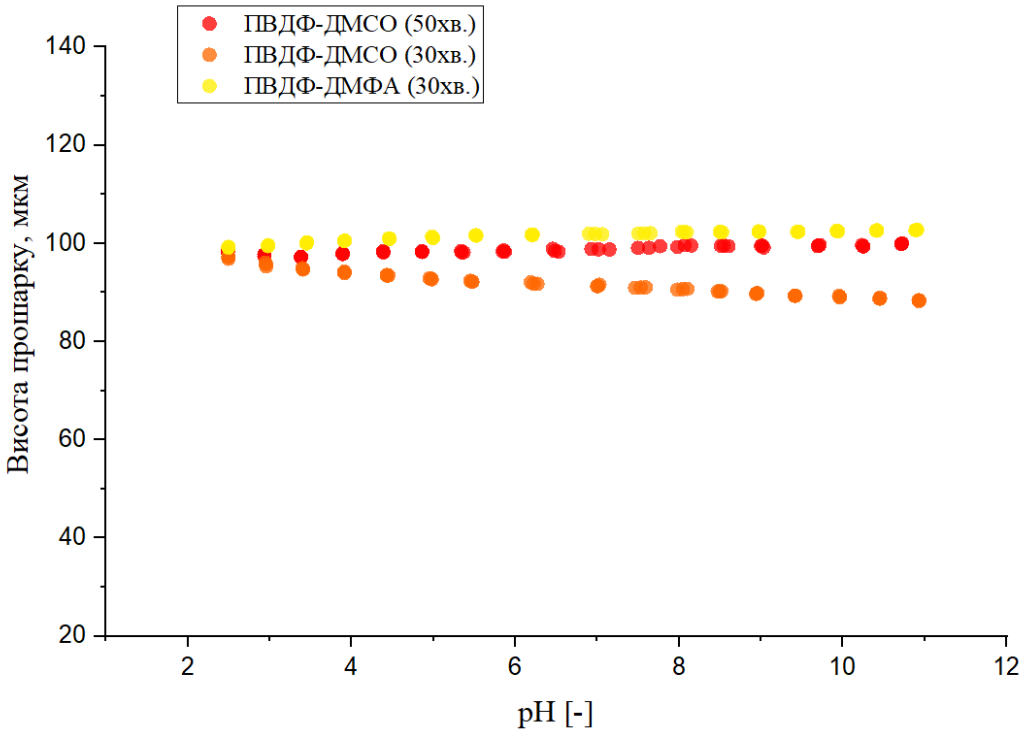


Рис. 3.16. Графік залежності висоти прошарку від рівня pH: вплив розчинника і часу його випаровування

За графіком залежності висоти прошарку від рівня pH, який зображено на рис. 3.16, оцінювали стабільність матеріалів. Мембрана ПВДФ-ДМФА з часом випаровування 30 хвилин продемонструвала найкращі результати в діапазоні pH від 2,5 до 11.

Додатково дослідили схильність до забруднення мембран, одержаних внаслідок хімічного модифікування поверхні (рис. 3.17 та рис. 3.18). Внаслідок функціоналізації поверхні ПВДФ мембрани було зафіксовано суттєву зміну електрокінетичних властивостей, зокрема характеру залежності дзета-потенціалу від pH, а саме при низьких значеннях pH (pH < 3) дзета-потенціал залишався від'ємним, тоді як при підвищенні pH ставав додатнім, що свідчить про наявність на поверхні функціональних груп, здатних до протонування/депротонування залежно від pH середовища. Така поведінка характерна для наявності аміногруп або інших іоногенних залишків, що утворилися внаслідок хімічної модифікації. Отримані результати підтверджують ефективність функціоналізації поверхні та відкривають можливості для регулювання міжфазної взаємодії мембрани з компонентами середовища внаслідок зміни pH.

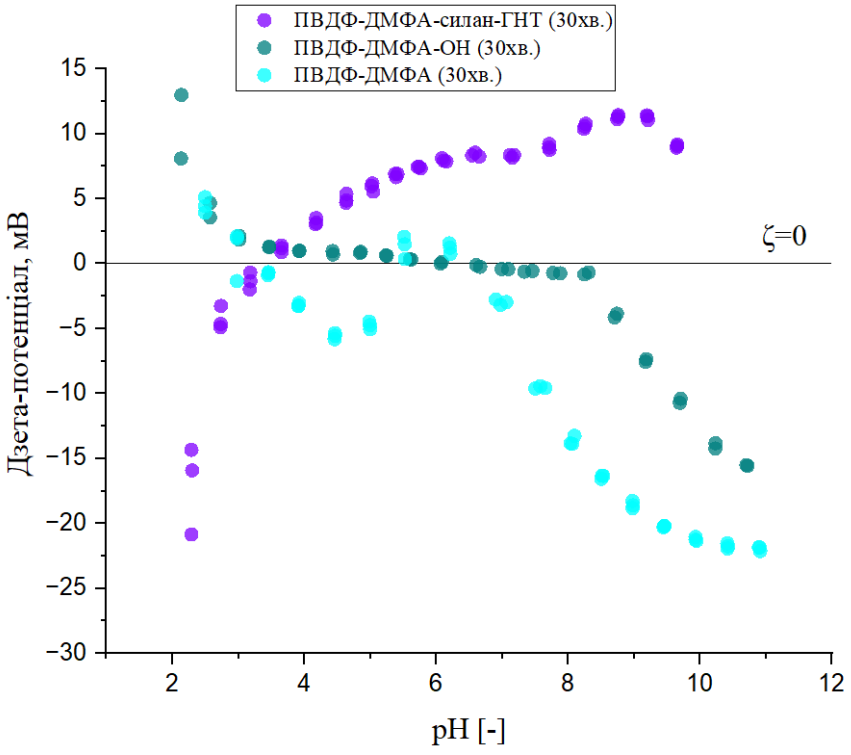


Рис. 3.17. Графік залежності дзета-потенціалу від рівня pH: хімічне модифікування

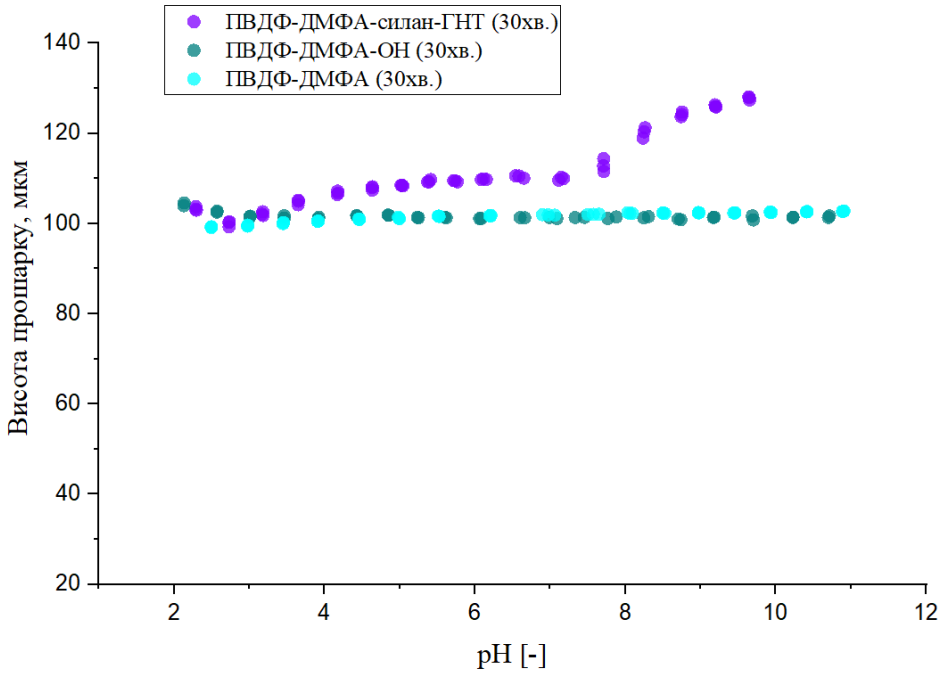


Рис. 3.18. Графік залежності висоти прошарку від рівня pH: хімічне модифікування

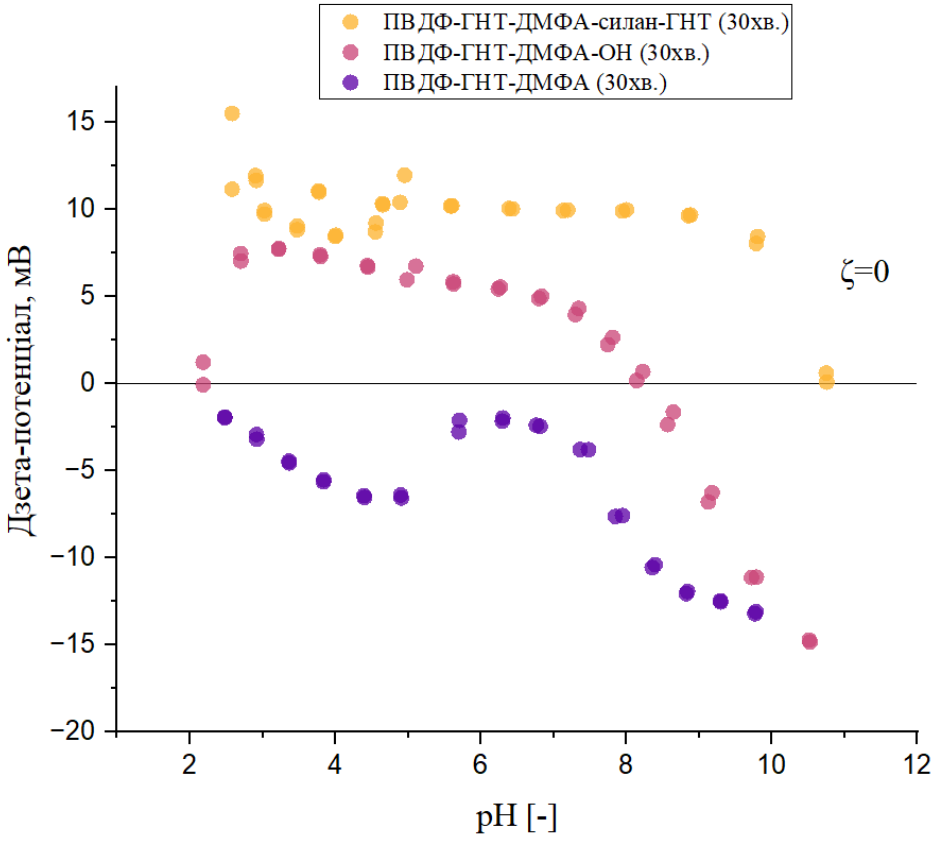


Рис. 3.19. Графік залежності дзета-потенціалу від рівня pH: фізично-хімічне модифікування

На рисунках 3.19 та 3.20 наведені результати для фізично модифікованої мембрани ПВДФ-ГНТ (30хв.), фізично-хімічно модифікованої ПВДФ-ГНТ-ДМФА-силан-ГНТ (30хв.), а також проміжного продукту в процесі модифікування ПВДФ-ГНТ-ДМФА-ОН (30хв.). Фізично модифікована мембрана відзначилася найменшою схильністю до забруднення, проте стабільними виявились як матеріали, одержані в ході фізичного модифікування, так і матеріали фізично-хімічно модифіковані.

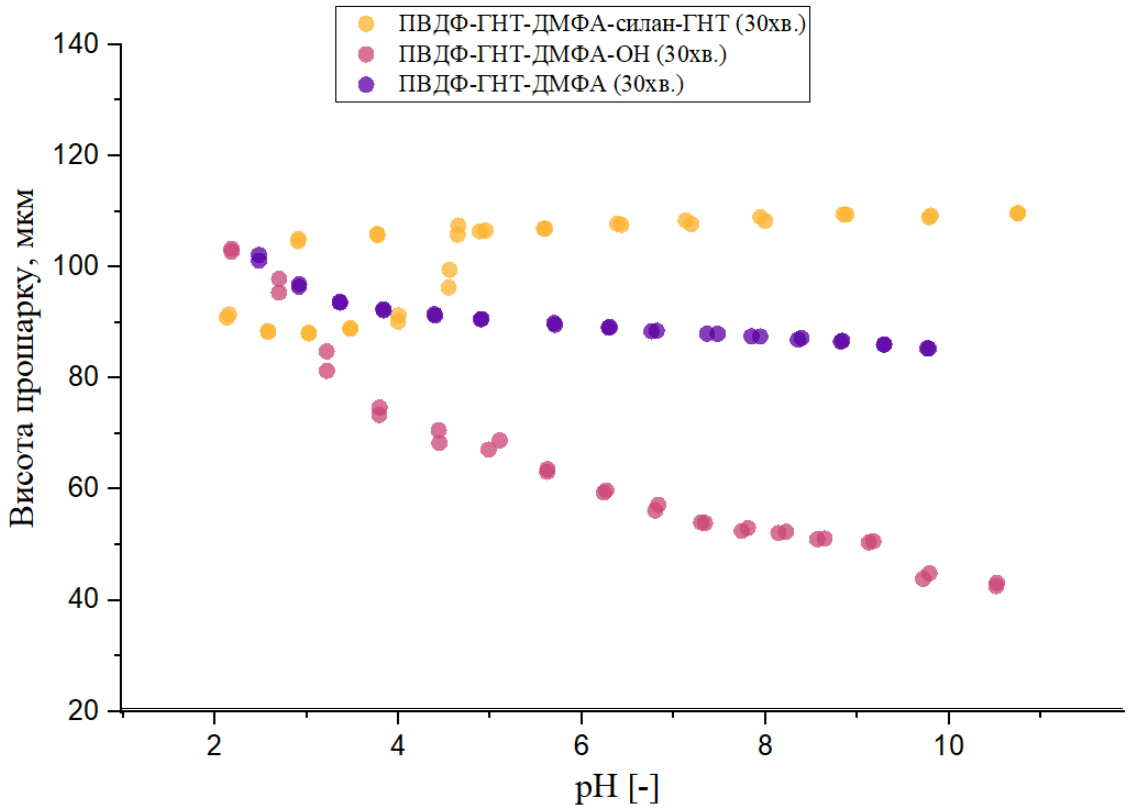


Рис. 3.20. Графік залежності висоти прошарку від рівня pH: фізично-хімічне модифікування

Важливим параметром для перевірки дисоційованих функціональних груп є перетин кривих дзета-потенціалу з нулем, так звана ізоелектрична точка (IET). У цій точці відбувається зміна заряду поверхні. У таблиці 3.4 наведено значення ізоелектричних точок усіх досліджених мембран. За значень pH нижче IET мембрана заряджена позитивно, а якщо значення вище — негативно.

Таблиця 3.4 Ізоелектричні точки мембран

Мембрана	ІЕТ
ПВДФ-ДМСО (30хв.)	6,21
ПВДФ-ДМСО (50хв.)	2,49
ПВДФ-ДМФА (30хв.)	2,87
ПВДФ-ДМФА-ОН (30хв.)	6,09
ПВДФ-ГНТ-ДМФА (30хв.)	2,31
ПВДФ-ГНТ-ДМФА-ОН (30хв.)	2,18
ПВДФ-ДМФА-силан-ГНТ (30хв.)	3,39
ПВДФ-ГНТ-ДМФА-силан-ГНТ (30хв.)	10,81

Підвищення ізоелектричної точки у зразків після модифікування поверхні свідчить про появу нових основних функціональних груп. Зокрема, після активування розчином «Піранья» на поверхні мембрани з'являються –ОН-групи, які здатні протонуватися при низьких значеннях pH, надаючи поверхні позитивного заряду. Це зміщує ізоелектричну точку до більш високих значень pH порівняно з немодифікованими. Така зміна є індикатором успішного хімічного приєднання модифікуючих агентів до полімерної поверхні.

3.2.2. Розмір і розподіл пор мембран

Параметри мембрани, такі як розмір пор та їх розподіл, відіграють важливу роль у процесі мембранної дистиляції. Тому ці характеристики були виміряні та узагальнені в таблиці 3.5. Результати показують, що розмір пор мембран, в яких як розчинник використовували ДМСО, відрізняється і є більшим, ніж у мембран з розчинником ДМФА. Мембрана ПВДФ-ДМФА-ОН (30хв.) має найбільші пори серед досліджених мембран.

Порівнюючи хімічно модифіковану ПВДФ-ДМФА-силан-ГНТ (30хв.) та фізично-хімічно модифіковану ПВДФ-ГНТ-ДМФА-силан-ГНТ (30хв.), можна зробити висновок, що остання має менші розміри пор завдяки додатковому

фізичному модифікуванню структури мембрани. Дослідження свідчить про те, що модифікування може значним чином впливати на розмір пор та їх розподіл.

Таблиця 3.5 Розмір пор мембран

	Розмір пор [мкм]		
Мембрана	**Мін.**	**Макс.**	**Середній**
ПВДФ-ДМСО (30хв.)	0,335	0,440	0,372
ПВДФ-ДМСО (50хв.)	0,307	0,310	0,307
ПВДФ-ДМФА (30хв.)	0,121	0,312	0,140
ПВДФ-ДМФА-ОН (30хв.)	0,331	0,539	0,412
ПВДФ-ДМФА-силан-ГНТ (30хв.)	0,089	0,427	0,317
ПВДФ-ГНТ-ДМФА-силан-ГНТ (30хв.)	0,067	0,250	0,247

3.2.3. Змочування мембран

Зміну гідрофільності поверхні немодифікованих і модифікованих мембран дослідили за допомогою вимірювання кута змочування водою методом сидячої краплі. Результати гоніометрії наведені в таблиці 3.6. Усі досліджені мембрани виявляли гідрофільні властивості. ПВДФ-ДМФА-ОН (30хв.) та ПВДФ-ГНТ-ДМФА-ОН (30хв.) мають менші значення кута змочування, що зумовлено активуванням поверхні мембран розчином «Піранья» та появою гідроксильних груп на ній.

Мембрани, в об'єм та на поверхню яких були введені галуазитні нанотрубки, також мали менші контактні кути завдяки гідрофільним властивостям самих ГНТ. Порівнюючи немодифіковану ПВДФ-ДМФА (30хв.) та гібридно модифіковану ПВДФ-ГНТ-ДМФА-силан-ГНТ (30хв.), можна зауважити, що остання гідрофілізується у процесі модифікування, проте зміна кута змочування є незначною. Як було зазначено в літературі [37], гідрофілізація поверхні мембран зменшує схильність до забруднення деякими речовинами у

процесі МД. Також збільшення гідрофільності поверхні покращує проникність пари через пори мембрани, тому можна передбачити значне покращення ефективності і підвищення об'ємного потоку в мембранній дистиляції.

Таблиця 3.6 Кути змочування водою поверхні мембран

Мембрана	Кут змочування
ПВДФ-ДМФА (30хв.)	75,44
ПВДФ-ГНТ-ДМФА (30хв.)	70,32
ПВДФ-ДМФА-ОН (30хв.)	53,49
ПВДФ-ГНТ-ДМФА-ОН (30хв.)	51,81
ПВДФ-ДМФА-силан-ГНТ (30хв.)	37,28
ПВДФ-ГНТ-ДМФА-силан-ГНТ (30хв.)	60,95

3.3 Випробування в мембранній дистиляції

Установку для мембранної дистиляції із повітряним прошарком було використано для дослідження транспортних властивостей вихідних ПВДФ мембран і зразків, модифікованих галуазитними нанотрубками. Для оцінки ефективності процесу модифікування було визначено об’ємний потік чистої води (рис. 3.21). Згідно з експериментальними результатами, функціоналізація мембран з використанням ГНТ призводить до суттєвого підвищення об’ємного потоку. Так, для немодифікованої ПВДФ мембрани значення потоку становить 4,2 кг·м$^{-2}$·год$^{-1}$, тоді як для мембрани, яка пройшла об’ємне модифікування та поверхневу функціоналізацію із застосуванням ГНТ, цей показник зростає майже в шість разів — до 27,1 кг·м$^{-2}$·год$^{-1}$.

Таке значне покращення транспортних характеристик пояснюється комбінацією фізичних і хімічних змін структури мембрани. Зокрема, введення ГНТ забезпечує формування більш відкритої пористої структури та зменшує опір переносу пари, що сприяє вищому потоку. Крім того, наявність ГНТ та силанових

груп формують гідрофільні домени на поверхні мембрани, які знижують схильність до фаулінгу та підвищують спорідненість до води. Як зазначено в літературі [36], мембрани з модифікованим хімічним складом демонструють вищу проникність саме завдяки наявності функціональних груп, які впливають на змочуваність і заряд поверхні, а також через зміну шорсткості, що безпосередньо корелює із значенням контактного кута.

Отже, інтегровані зміни морфології, хімічного складу та топографії поверхні внаслідок модифікування з використанням ГНТ і силанів забезпечують значне покращення ефективності мембран у процесі мембранної дистиляції.

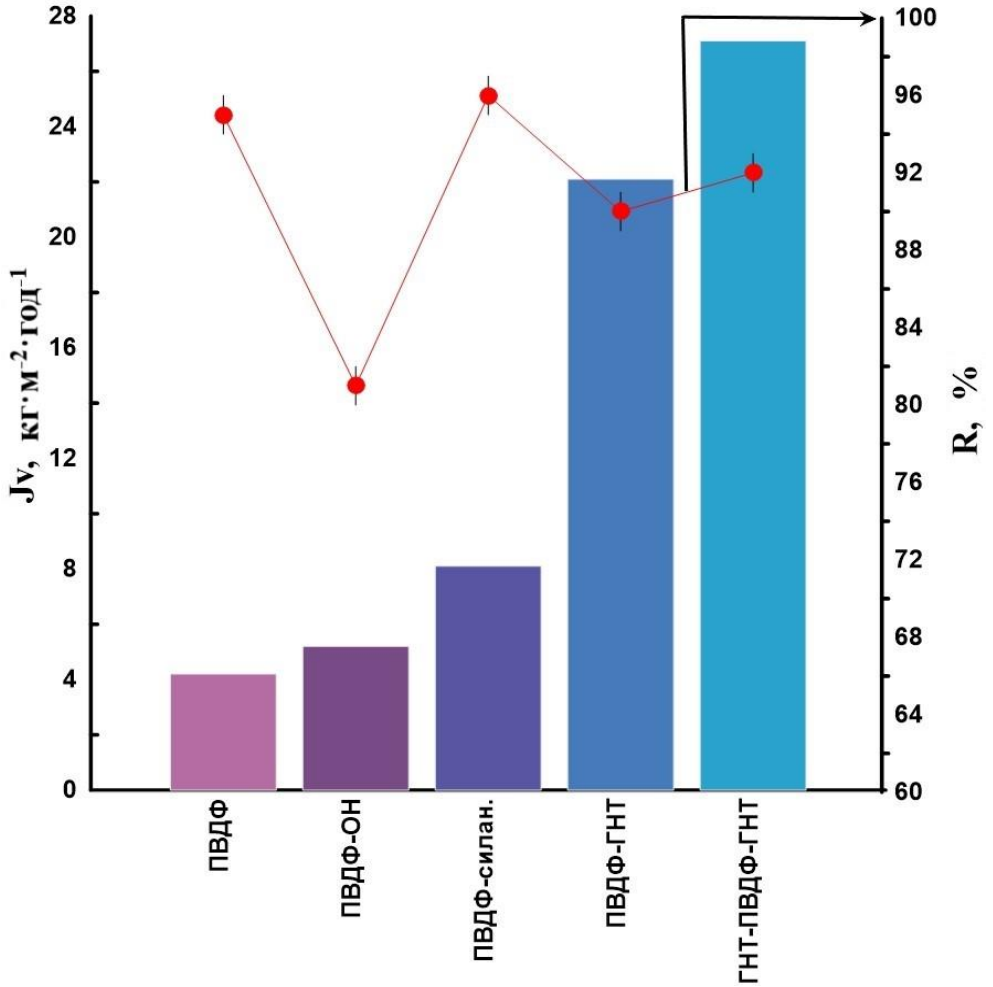


Рис. 3.21. Об’ємний потік та коефіцієнт затримування для немодифікованої ПВДФ мембрани та мембран, модифікованих галуазитними нанотрубками.

ВИСНОВКИ

1. Завдяки докладному літературному огляду визначено і обгрунтовано ряд методик формування та функціоналізації поверхні з метою покращення експлуатаційних властивостей ПВДФ мембран. Обрано спосіб модифікування наноматеріалами як найкращий метод вдосконалення характеристик мембран.

2. Одержано серію полівініліденфлуоридних мембран з використанням ДМСО, ДМФА та суміші ДМСО і дигідролевоглюкозенону (Cyrene) як розчинників для полімеру, а також різним часом їх випаровування: 15, 30 та 50 хвилин. Досліджено їх властивості та випробувано в мембранній дистиляції і відібрано найкращі зразки для модифікування.

3. Розроблено методики функціоналізації поверхні і об'єму ПВДФ мембран із застосуванням ГНТ: фізичне, хімічне та гібридне модифікування.

4. Методом Раманівської спектроскопії встановлено молекулярну структуру немодифікованих мембран з різними розчинниками та часом випаровування з поверхні. Методом ІЧ-спектроскопії проаналізовано структурні зміни у процесі модифікування, зокрема введення –ОН-груп розчином «Піраньї», та зроблено висновок про успішність процесу активування поверхні мембран.

5. Методом СЕМ досліджено структуру поперечного перерізу та поверхні мембран та обрано ПВДФ-ДМФА-30 хв. як найкращий матеріал для модифікування. Методом ЕДС підтверджено наявність галуазитних нанотрубок як в об'ємі, так і на поверхні модифікованих мембран за виявленим вмістом Алюмінію та Силіцію.

6. Вимірюванням ζ-потенціалу досліджено здатність мембран до забруднення поверхні і обґрунтовано вибір мембрани ПВДФ-ДМФА-30 хв. для функціоналізації, яка виявились найбільш стабільною серед немодифікованих матеріалів.

7. Випробувано одержані мембрани в МД і встановлено, що мембрана з об'ємним модифікуванням та поверхневою функціоналізацією галуазитними нанотрубками має значно кращу ефективність у процесі мембранної дистиляції.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Performance assessment of membrane distillation for skim milk and whey processing / A. Hausmann та ін. *Journal of Dairy Science*. 2014. Т. 97, № 1. С. 56–71. URL: https://doi.org/10.3168/jds.2013-7044.
2. Alkhudhiri A., Darwish N., Hilal N. Membrane distillation: A comprehensive review. *Desalination*. 2012. Т. 287. С. 2–18. URL: https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.08.027.
3. Nanobubble-assisted scaling inhibition in membrane distillation for the treatment of high-salinity brine / M. U. Farid та ін. *Water Research*. 2022. Т. 209. С. 117954. URL: https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117954.
4. Бурбан А. Ф. Мембранна дистиляція в процесах водопідготовки, знесолення та очищення стічних вод / А. Ф. Бурбан // Наукові записки НаУКМА. Хімічні науки і технології. - 2014. - Т. 157. - С. 15-24.
5. Advancements in Nano-enabled Membrane Distillation for A Sustainable Water-Energy-Environment Nexus / M. U. Farid та ін. *Advanced Materials*. 2023. С. 1–34. URL: https://doi.org/10.1002/adma.202307950.
6. Matsuura T., Souhaimi M. K. Membrane Distillation: Principles and Applications. Elsevier, 2011. С. 512
7. Cost-effective polymer-based membranes for drinking water purification / X. Xu та ін. *Giant*. 2022. Т. 10. С. 100099. URL: https://doi.org/10.1016/j.giant.2022.100099.
8. Goh P. S., Ismail A. F., Ng B. C. Carbon nanotubes for desalination: Performance evaluation and current hurdles. *Desalination*. 2013. Т. 308. С. 2–14. URL: https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.07.040.
9. Superhydrophobic electrospun nanofiber membrane coated by carbon nanotubes network for membrane distillation / K.-K. Yan та ін. *Desalination*. 2018. Т. 437. С. 26–33. URL: https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.02.020.
10. Shahu V. T., Thombre S. B. Air gap membrane distillation: A review. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*. 2019. Т. 11, № 4. С. 045901. URL: https://doi.org/10.1063/1.5063766.

11. Essalhi M., Khayet M. Membrane Distillation (MD). Progress in Filtration and Separation. 2015. C. 61–99. URL: https://doi.org/10.1016/b978-0-12-384746-1.00003-3.
12. Advances in Membrane Distillation for Water Desalination and Purification Applications / L. Mar Camacho, L. Dumée, J. Zhang et al. // Water. – 2013. – T. 5 – C. 94–196.
13. Tomaszewska M. Membrane Distillation – Examples of Applications in Technology and Environmental Protection / M. Tomaszewska // Polish Journal of Environmental Studies. – 2020. – T. 9, № 1. – C. 27–36.
14. Ullah Khan E., Hansson P. A., Jönsson H. & Nordberg Å. Small-scale polygeneration integrated with membrane distillation for Swedish community. Institutionen för energi och teknik, SLU, 2017. C. 99.
15. An Overview of Membrane Distillation / Z. S. Tai та ін. *Membrane Separation Principles and Applications*. 2019. C. 251–281. URL: https://doi.org/10.1016/b978-0-12-812815-2.00008-9.
16. Removal of volatile organic compounds from aqueous solutions applying thermally driven membrane processes. 2. Air gap membrane distillation / A. Kujawska та ін. *Journal of Membrane Science*. 2016. T. 499. C. 245–256. URL: https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.10.047.
17. Al-Sairfi H., Koshuriyan M. Z. A., Ahmed M. Membrane distillation of saline feeds and produced water: A comparative study of an air-gap and vacuum-driven modules. *Desalination and Water Treatment*. 2024. T. 317. C. 100145. URL: https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100145.
18. Li X., Li J., Wu L. Vacuum membrane distillation to remove ethyl acetate from aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment*. 2014. T. 52, № 25-27. C. 5158–5164. URL: https://doi.org/10.1080/19443994.2014.926649.
19. Zare S., Kargari A. Process intensification in the direct contact membrane distillation (DCMD) desalination by patterning membrane surface: A CFD study. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*. 2024. C. 110027. URL: https://doi.org/10.1016/j.cep.2024.110027.

20. Material gap membrane distillation: A new design for water vapor flux enhancement / L. Francis та ін. *Journal of Membrane Science*. 2013. Т. 448. С. 240–247. URL: https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.08.013.
21. JUANG R., LIN S., YANG M. Mass transfer analysis on air stripping of VOCs from water in microporous hollow fibers. *Journal of Membrane Science*. 2005. Т. 255, № 1-2. С. 79–87. URL: https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.01.022.
22. Membrane air-stripping of aroma compounds / F. GASCONSVILADOMAT та ін. *Journal of Membrane Science*. 2006. Т. 277, № 1-2. С. 129–136. URL: https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.10.023.
23. Experimental and Economic Investigation of Sweeping Gas Membrane Distillation/Pervaporation Modules using Novel Pilot Scale Device / M. Badawy Elsheniti та ін. *Separation and Purification Technology*. 2023. С. 123165. URL: https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123165.
24. Sweeping gas membrane distillation (SGMD) for wastewater treatment, concentration, and desalination: A comprehensive review / I. A. Said та ін. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*. 2020. Т. 153. С. 107960. URL: https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.107960.
25. PVDF hydrophobic hollow fiber membrane modules for partial dealcoholization of red wine by osmotic distillation as a strategy to minimize the loss of aromas / J. Esteras-Saz та ін. *Food and Bioproducts Processing*. 2023. URL: https://doi.org/10.1016/j.fbp.2023.11.011.
26. Enhancing membrane performance in removal of hazardous VOCs from water by modified fluorinated PVDF porous material / S. Al-Gharabli та ін. *Journal of Membrane Science*. 2018. Т. 556. С. 214—226. URL: https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.04.012.
27. Belessiotis V., Kalogirou S., Delyannis E. Membrane Distillation. *Thermal Solar Desalination*. 2016. С. 191—251. URL: https://doi.org/10.1016/b978-0-12-809656-7.00004-0.

28. Engineering antiwetting hydrophobic surfaces for membrane distillation: A review / A. Samadi та ін. *Desalination*. 2023. Т. 563. С. 116722. URL: https://doi.org/10.1016/j.desal.2023.116722.
29. How To Optimize the Membrane Properties for Membrane Distillation: A Review / L. Eykens та ін. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2016. Т. 55, № 35. С. 9333—9343. URL: https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b02226.
30. Alessandro F., Macedonio F., Drioli E. New Materials and Phenomena in Membrane Distillation. *Chemistry*. 2023. Т. 5, № 1. С. 65—84. URL: https://doi.org/10.3390/chemistry5010006.
31. Wetting phenomenon in membrane contactors — Causes and prevention / S. Mosadegh-Sedghi та ін. *Journal of Membrane Science*. 2014. Т. 452. С. 332—353. URL: https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.09.055.
32. Alklaibi A. M., Lior N. Membrane-distillation desalination: Status and potential. *Desalination*. 2005. Т. 171, № 2. С. 111—131. URL: https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.03.024.
33. Enhancing wetting resistance of poly(vinylidene fluoride) membranes for vacuum membrane distillation / Y. Zhang та ін. *Desalination*. 2017. Т. 415. С. 58—66. URL: https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.04.011.
34. Wang Z., Chen Y., Lin S. Kinetic model for surfactant-induced pore wetting in membrane distillation. *Journal of Membrane Science*. 2018. Т. 564. С. 275—288. URL: https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.07.010.
35. Use of Piranha Solution as An Alternative Route to Promote Bioactivation of PEEK Surface with Low Functionalization Times / F. S. F. d. Santos та ін. *Molecules*. 2022. Т. 28, № 1. С. 74. URL: https://doi.org/10.3390/molecules28010074.
36. Toward anti-fouling properties and enhanced performance in separation process – carbon nanotubes – PVDF hybrids / S. Al-Gharabli, Z. Abu El-Rub, E. M. Hamad, W. Kujawski, Z. Flanc, K. Pianka, W. Jankowski, J. Kujawa // *Applied Surface Science*. 2022. Т. 602. С. 154341. URL: https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154341.

37. Трекові поліетилентерефталатні мембрани з антибактеріальними властивостями / П. В. Вакулюк, М. Я. Вортман, І. М. Фуртат, А. Ф. Бурбан, Н. С. Клименко, В. В. Шевченко // Полімер. журн. - 2008. - 30, № 1. - С. 46-51.