УДК 678:675.278:54

Н.М. Баран, Ю.Я. Мельник, О.В. Суберляк
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки пластмас

ДОСЛІДЖЕННЯ СЕЛЕКТИВНО-ТРАНСПОРТНИХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕМБРАН НА ОСНОВІ СУМІШЕЙ ПОЛІАМІД – ПОЛІВІНІЛПІРОЛІДОН

© Баран Н.М., Мельник Ю.Я., Суберляк О.В., 2010

Досліджено дифузійно-транспортні властивості мембран на основі сумішей аліфатичний поліамід – полівінілпіролідон у процесах діалізу. Встановлені залежності проникності і затримувальної здатності мембран щодо водорозчинних низькомолекулярних модельних речовин залежно від їх складу, товщини та умов оброблення і підтверджена ефективність їх використання для очищення води від солей важких металів.

The diffusion – transport properties of membranes on the basis of aliphatic polyamide – polyvinylpirrolidone blends in the processes of dialyze are investigated. Dependences of permeability and delayed ability of membranes in relation to water soluble low-molecular model substances according to their contain, thick ness and treatment conditions are defined. The effectiveness of using of membranes for water cleaning from heavy metal salts are confirmed.

Постановка проблеми і її зв’язок з важливими науковими завданнями. В останні десятиліття мембранні методи розділення сумішей знайшли застосування в багатьох галузях промисловості – хімічній, харчовій, медичній тощо [1].

Серед численних технологічних проблем важливе місце займає розроблення ефективних технологій видалення йонів важких металів з природних та стічних вод [2]. Очищення води та водних розчинів від важких металів за допомогою мембранних процесів є перспективним і малоенергомістким, що обґрунтовує актуальність дослідження з розроблення сучасних мембранних матеріалів з необхідними селективно-транспортними характеристиками.

Основною проблемою при реалізації будь-якого мембранного процесу є вибір мембран, які максимально відповідають завданням та умовам методу розділення. Кожна група технологічних завдань потребує для свого вирішення спеціально „сконструйованої” мембрани, тому використання мембранного розділення тісно пов'язане із розробленням та виробництвом мембран із різноманітними характеристиками пористої структури та властивостями поверхні [1], які визначаються методом і умовами розділення. Метод діалізу є найменш енергомістким, що передбачає перспективність його використання для розділення водних розчинів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. У промисловості значного поширення набувають процеси мембранного розділення рідких сумішей, які ґрунтуються на переважаючій проникності одного або декількох компонентів суміші через розділювальну перегородку – мембрану. Діаліз – мембранний процес, рушійною силою є градієнт концентрації, за якого розділення речовин у розчині здійснюється за рахунок неоднакової швидкості їх дифузії через мембрану. Можливість здійснення процесу в м’яких умовах дозволяє широко застосовувати діаліз у медицині і фармації, зокрема, в апараті штучної нирки, під час виготовлення біологічно активних речовин і дорогих лікарських препаратів. Діалізні мембрани знайшли застосування для відділення лугів від геміцелюлози після мерсеризації целюлози, у виробництві штучних волокон тощо [3]. Відомо, що полімерні діалізні мембрани широко використовуються для виділення солей металів з розчинів, зокрема сульфатів міді і нікелю з сірчаної кислоти, при очищенні травильних розчинів від солей заліза [4].

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

Попередніми дослідженнями підтверджено, що перспективними в діалізних процесах розділення водорозчинних субстанцій є мембрани одержані “сухим методом” з розчинів на основі сумішей аліфатичних поліамідів (ПА) з полівінілпіролідоном (ПВП), які відзначаються високими фізико-механічними властивостями при підвищених водовмісті і дифузійній проникності [5]. Тому актуальним є завдання встановлення дифузійно-трансортних характеристик таких мембран під час діалізу модельних речовин, а також визначення можливості їх практичного використання, оскільки такі матеріали є новими і їхні властивості вивчені мало.

Мета роботи. Встановити залежності селективно-транспортних характеристик мембран на основі сумішей ПА – ПВП в процесах діалізу для водних розчинів низькомолекулярних модельних речовин залежно від їхнього складу, товщини і умов оброблення, а також визначити напрямки їх практичного використання.

Результати досліджень і їх обговорення. Плівкові мембрани на основі сумішей ПА – ПВП одержували з розчинів сухим методом, за попередньо розробленою методикою [6]. Діалізну проникність синтезованих мембран визначали для водних розчинів низькомолекулярних речовин за допомогою лабораторного діалізатора. З графічної залежності кількості перфузату (G/S) від тривалості діалізу (τ), звідки визначали tg α, який відповідає величині коефіцієнта К.

Затримувальну здатність для солей (R_z) визначали за формулою

$$R_z = \frac{C_0 - C_\phi}{C_0} \cdot 100\%,$$

де C_0, C_ϕ – концентрація солі відповідно у вихідному розчині та у фільтраті, моль/л.

Встановлено, що проникність синтезованих мембран залежить від товщини і закономірно зростає при зменшенні товщини плівки як це показано на рис. 1, а. Проте, формування дуже тонких плівок обмежується високими вимогами до їх рівнотовщинності і можливістю утворення дефектів під час формування. Тому ми використовували плівки для наступних досліджень з товщиною (20±1) мкм.

З метою визначення придатності сформованих плівок на основі сумішей ПА – ПВП як мембран для розділення досліджували їх проникність у процесах діалізу водних розчинів солей різних лужних металів – хлориди літію, натрію і калію. Результати досліджень показано на рис. 1, *б*.

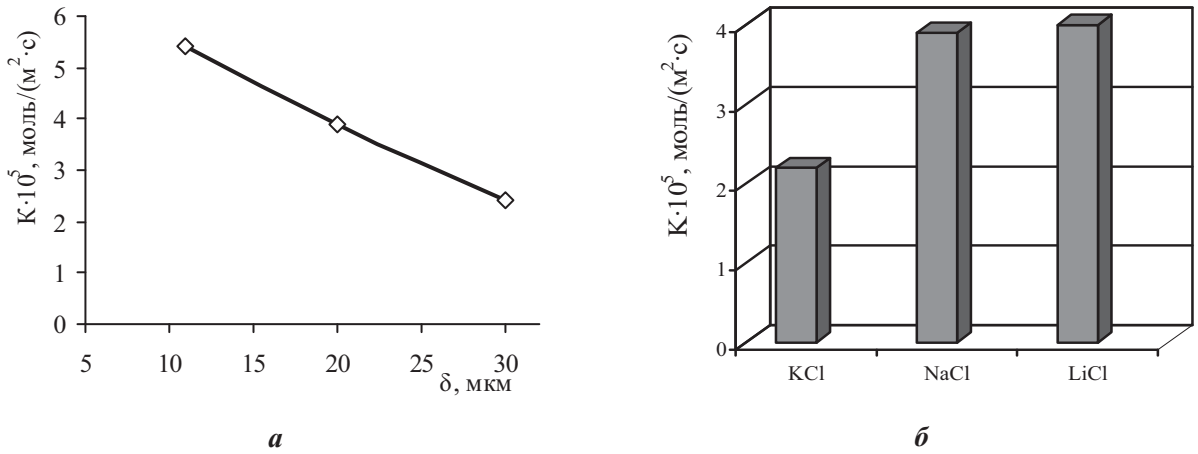

Рис. 1. Залежність коефіцієнта діалізної солепроникності ($K_{[1,5\%\ MeCl]}$) мембран на основі ПА-6 – ПВП від товщини (а) і природи електроліту (б): *ПА-6–ПВП:HCOOH:H_2O = 7,2:78:14,8 мас. %; ПА-6:ПВП = 98:2 мас. %; $t_{уп.}$=80±2 °C*

Дослідження показали, що зі збільшенням розміру катіона та зростанням його сольватаційної здатності діалізна проникність закономірно зменшується, що свідчить про міжмолекулярну дифузію електроліту в об’ємі мембрани.

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

На проникність мембран значніою мірою впливає склад полімерної частки у формувальному розчині. Одержані результати впливу складу формувального розчину на діалізну проникність мембран наведені на рис. 2, *а*. Показано, що із збільшенням вмісту полімерної частки у формувальному розчині проникність мембран закономірно зменшується.

Встановлено, що діалізну проникність мембран можна також збільшити додатковою гідротермічним обробленням (особливо, за температури 95 °С) (рис. 2, *б*), що, мабуть, є причиною додаткового вимивання водорозчинного ПВП, який менш фізично зв'язаний. Проте під час проведення термостабілізації мембран в сухому стані за температури 120 °С їхня проникність для хлориду натрію дещо зменшується по відношенню до мембран, які не були термооброблені, очевидно, як наслідок "ущільнення" матеріалу внаслідок утворення хімічних поперечних зв'язків.

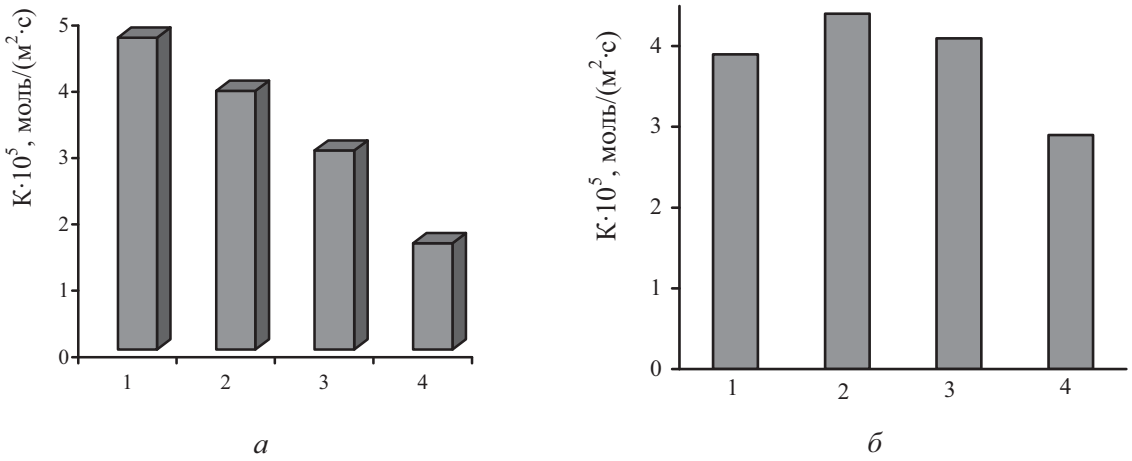

Рис. 2. Залежність коефіцієнта діалізної проникності ($К_{[1,5\% NaCl]}$) мембран на основі ПА-6 – ПВП від складу формувального розчину (а) і умов обробки (б):
ПА-6:ПВП = 98:2 мас. %; δ = 20 мкм; $t_{ун.}$ = 80 °С:
а – ПА-6–ПВП:НСООН:$Н_2О$, мас. %: 1 – 5:80:15; 2 – 7,2:78:14,8; 3 – 10:76:14; 4 – 15:71:14;
б – ПА-6–ПВП:НСООН:$Н_2О$ = 7,2:78:14,8 мас. %; мембрани:
1 – необроблені; 2 – гідротермооброблені при 95 °С; 3 – гідротермооброблені при 80 °С;
4 – термооброблені при 120 °С

Аналіз вихідних розчинів і фільтрату показав, що процес діалізу з використанням мембран на основі сумішей ПА – ПВП супроводжується йонним обміном. Встановлено, що під час діалізу водного розчину NaCl в часі pH перфузату зростає (таблиця). Це пояснюється тим, що відображається мембранний гідроліз з утворенням більш проникного NaOH. Йон хлору затримується, очевидно внаслідок гідратації піролідонового циклу з утворенням від'ємного заряду на поверхні мембрани.

Зміна pH середовища при діалізі протягом 60 хв. 1,5 %-го водного розчину NaCl через мембрану на основі ПА-6 – ПВП

№ з/п	Склад формувального розчину, мас . %			$pH_{перфузату\ поч.}$	$pH_{перфузату\ кін.}$
	ПА-6:ПВП*	НСООН	$Н_2О$		
1	5	80	15	6,14	6,26
2	7,2	78	14,8	6,14	6,29
3	15	71	14	6,14	6,40

* ПА-6:ПВП=98:2 мас. %.

З метою визначення практичної придатності синтезованих мембран проведені дослідження їх затримувальної здатності щодо солей важких металів. Дослідженнями встановлено, що запропоновані мембрани характеризуються високою затримувальною здатністю по відношенню до солей

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

різної природи, таких як $CuCl_2$ і $Pb(NO_3)_2$. Як видно з рис. 3 затримка розчиненої у воді солі одним шаром мембрани сягає 98 %. Звичайно при збільшенні радіуса ядра важких металів коефіцієнт затримки мембран зростає, однак одержані результати є протилежними. Під час діалізу водних розчинів солей $CuCl_2$ і $Pb(NO_3)_2$ мембрана має кращу затримувальну здатність по відношенню до йонів Cu^{2+}, ніж до йонів Pb^{2+}. Це можна пояснити тим, що йони міді (II) більш схильні до сольватації, внаслідок чого утворюються гідратовані йонні комплекси більшого розміру.

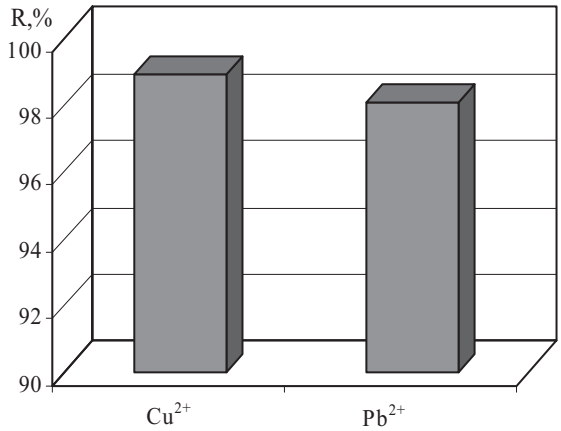

Рис. 3. Залежність коефіцієнта затримки (R, %) іонів важких металів (Cu^{2+}, Pb^{2+}) для мембран на основі ПА-6 – ПВП: ПА-6–ПВП:HCOOH:H_2O = 7,2:78:14,8 мас. %; ПА-6:ПВП = 98:2 мас. %; δ = 20 мкм; $t_{уп.}$ = 80 °C

Одержані результати підтвердили, що мембрани на основі сумішей ПА-6 – ПВП є ефективними при видаленні солей важких металів з водних розчинів і їх можна рекомендувати для очищення стічних вод від них.

Висновки. Дослідженнями встановлені залежності діалізної проникності мембран на основі сумішей ПА – ПВП від товщини, складу формувального розчину та умов їх обробклення. Виявлено, що процес діалізу супроводжується йонним обміном. Показана висока пропускна здатність мембран для хлоридів лужних металів, а також висока затримувальна здатність для солей важких металів.

1. Шапошник В.А. Мембранные методы разделения смесей веществ // Соросовский обозревательный журнал. – 1999. – № 9. – С. 27–32. 2. Купріянова М.С., Самусєва В.Є., Нижник Т.Ю., Нижник В.В. Використання полігексаметиленгуанідину для вилучення іонів заліза та цинку із стічних вод // Тез. доп. Восьмої всеукр. конф. студентів та аспірантів "Сучасні проблеми хімії" (21–23.05.2007). – К., 2007. – С. 201. 3. Muller M., Oehr C. Plasmaoberflachen-behandlung von Hohlfasermembranen fur die Blutwasche // Galvanotechnik. – 2007. – 98, № 10. – P. 2516–2520. 4. Николаев Н.И. Диффузия в мембранах. – М.: Химия, 1980. – 232 с. 5. Suberlyak O.V., Mel'nik Yu.Ya., Baran N.M. Formation of membranes from aliphatic polyamide-polyvinylpyrrolidone blends // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2009. – Vol. 82, № 10. – P. 1898–1901. Баран Н.М., Мельник Ю.Я., Суберляк О.В. Формування і властивості гідрофільних мембран на основі сумішей ПА-6/ПВП // Вісн. нац. ун-ту "Львівська політехніка". – № 529: Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2005. – С. 246–250.

Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua