

УДК 544.726+544.35+546.831+66.081.6+543.54+ 544.72

doi: 10.33609/2708-129X.86.4.2020.91-107

Л.М. Рощественська^{1*}, К.О. Куделко¹, В.М. Огенко¹, Т.В. Пліско², О.В. Більдюкевич², Ю.В. Борисенко³, В.В. Чміленко³.

МЕМБРАНИ, МОДИФІКОВАНІ НАНОКОМПОЗИТАМИ ГІДРАТОВАНОГО ДІОКСИДУ ЦИРКОНІЮ ТА ОКИСЛЕНОГО ГРАФЕНУ.

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, просп. Академіка Палладіна, 32/34, Київ, 03142, Україна

² Інститут фізико-органічної хімії НАН Білорусі, вул. Сурганова, 13, м. Мінськ, 220072 Білорусь

³ Київський національний університет технологій та дизайну МОН України, вул. Немировича-Данченка, 2, Київ, 01011, Україна

*e-mail: ludar777@ukr.net

Органо-неорганічні мембрани отримано шляхом імпрегнуванням ультрафільтраційних мембран композиційним модифікатором – гідратованим діоксидом цирконію, який містив окислений графен (0,5 мас.%). Модифікатор осаджували в активному шарі мембрани, таким чином формували «вторинний активний шар». Його товщина, оцінена за рівнянням Козені-Кармана, становить 0.66-1.38 мкм. Більш тонкий шар утворюється у мембрані з меншим розміром пор. Визначено коефіцієнти дифузії іонів Li^+ та Na^+ та вплив модифікатора на затримуючу здатність щодо іонів жорсткості (10-14%) та білкових речовин (95-98%) в процесах фільтрації. Математичне моделювання залежностей потоку пермеату від часу показало, що наявність частинок іоніту в полімерному активному шарі запобігає акумулюванню органічних речовин у порах. Забруднюється лише зовнішня поверхня мембран – осад може бути легко видалений механічним шляхом. Показано, що введення до пор мембран вуглецевої складової додатково до неорганічного іоніту є доцільним лише у випадку дрібнопористого активного шару. Критерієм доцільності слугують, зокрема, продуктивність вихідної полімерної мембрани (20 $\text{дм}^3/(\text{м}^3\cdot\text{год})$) та селективність до калібранту з молекулярною масою 40 кДа (99 %). У порівнянні з мембраною, модифікованою лише неорганічним іонітом, досягається підвищена селективність, більша швидкість фільтрування розчинів білків та стійкість до забруднення органічними речовинами. Отримані результати розглянуто з позицій гідрофобно-гідрофільних властивостей окисленого графену.

К л ю ч о в і с л о в а: органо-неорганічні композиційні мембрани, оксид графену, гідратований діоксид цирконію, наночастинки, fouling.

© Л.М. Рощественська, К.О. Куделко, В.М. Огенко, Т.В. Пліско, О.В. Більдюкевич, Ю.В. Борисенко, В.В. Чміленко. 2020

ВСТУП. Мембранні методи розділення використовуються у водопідготовці, у харчовій, хімічній, фармацевтичній промисловості тощо. Основною проблемою фільтрації розчинів, які містять в своєму складі не тільки неорганічні сполуки, але й низькомолекулярні органічні сполуки, колоїди органічної та неорганічної природі, а також мікроорганізми, є швидке забруднення мембран (fouling). Ультрафільтраційні мембрани на основі поліакрилонітрилу (ПАН) традиційно використовуються для розділення з огляду на їх стійкість до забруднень. Однією із сфер застосування мембран на основі ПАН є концентрування розчинів білків, зокрема ферментів [1-6]. Органічні частинки, розмір яких є меншим за розмір пор, спричинюють їх звуження внаслідок адсорбції на стінках або й навіть повне блокування. Мембрани, забруднені таким чином, можуть бути очищені лише зі застосуванням агресивних реагентів, що скорочує термін експлуатації полімерних матеріалів. Схильність до накопичення забруднювачів у об'ємі багатьох мембран обумовлена гідрофобністю полімерів. Для запобігання забруднення мембран необхідною є додаткова гідрофілізація, наприклад, за рахунок модифікування частинками неорганічних іонів [7] або гідрофільними полімерами [8]. Окрім запобігання забруднення, функція модифікатора полягає у забезпеченні затримки більш дрібних колоїдних частинок у порівнянні з вихідним немодифікованим полімером.

Оксид графену (ОГ) – відомий модифікатор полімерних мембран. Для цього новітнього вуглецевого матеріалу при-

таманні велика питома поверхня (максимально можлива величина – 2600 м²/г) та високий вміст функціональних груп: фенольних (С-ОН), епоксидних (С-О-С) та карбоксильних (-СООН) [9]. Саме функціональні групи, які розташовані по периметру наночастинок, забезпечують гідрофільність ОГ та його набрякання аналогічно іонообмінним смолам [10]. Більш того, іонний обмін відбувається за рахунок фенольних та карбоксильних груп. Всі ці властивості дозволяють використовувати ОГ як адсорбент, зокрема для видалення неорганічних іонів з води та інших полярних розчинників. Висока дисперсність ОГ на жаль унеможливує застосування цього вуглецевого матеріалу для адсорбції, особливо у динамічних умовах. Тому доцільно використовувати ОГ у вигляді композитних матеріалів. Слід зазначити, що використання відновленого графену в якості модифікатора не є ефективним, оскільки він переважно гідрофобний внаслідок мінімізації вмісту функціональних груп при відновленні.

Завдяки здатності до просторової трансформації вуглецеві частинки асоціюються з поверхнею полімерної або неорганічної основи. Доцільним вбачається й модифікування шляхом введення ОГ до пор попередньо сформованого полімеру. Введення ОГ на стадії формування полімерів має передбачати його диспергування до рівня саме первинних частинок, що вбачається досить проблематичним. Так, нанокompозити MnO₂-ОГ характеризуються значною селективністю до іонів Pb²⁺ [10]. Мембрани модифікують шляхом нанесення шару ОГ на зовнішню поверхню [11]. При цьому виникає пробле-

ма стійкості утвореного активного шару. Введення значної кількості ОГ до полімерної матриці позитивним чином впливає на продуктивність мембран, але негативним – на їх затримуючу здатність [12]. Нез'ясованим залишається питання щодо впливу полімерної матриці на роздільчу здатність і транспортні характеристики композиційних графенвмісних мембран.

Метою роботи є встановлення взаємозв'язку між функціональними властивостями полімерних матеріалів та композитів, створених на їх основі шляхом введення до їх пор двокомпонентного модифікатора, який включає ОГ та ГДЦ.

Задачі роботи включають дослідження транспорту іонів у композиційних матеріалах та механізму їх забруднення. Для закріплення інкорпорованих частинок у полімері до ОГ вводили до мембрани у вигляді композиту з гідратованим діоксидом цирконію. Перевагою цього неорганічного іоніту перед відомими є простота та екологічність методики синтезу, здатність до утворення нанорозмірних первинних частинок, що обумовлює їх осадження саме в активному шарі полімерної мембрани [7].

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Об'єктом дослідження були ультрафільтраційні мембрани ПАН-2, ПАН-3 та ПАН-4, синтезовані в Інституті фізико-органічної хімії Національної академії наук Республіки Білорусь. Мембрани містять поліакрилонітрильний (ПАН) активний шар, нанесений на армуючу підложку з нетканого лавсану. Саме активний шар забезпечує роздільчу здатність матеріалів. Продуктивність мембран щодо деіонізованої води при 1

атм зменшується в ряду: ПАН-2 (20 $\text{дм}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{год})$) < ПАН-4 (70 $\text{дм}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{год})$) < ПАН-3 (130 $\text{дм}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{год})$). Селективність мембран до калібранту полівінілпіролідону (40 кДа) становить 99% (ПАН-2), 75% (ПАН-3) та 90% (ПАН-4). Ці ряди є протилежними, що свідчить про зменшення розмірів пор саме активного шару в ряду: ПАН-3 > ПАН-4 > ПАН-2.

Для модифікування використовували золь нерозчинних гідросокомплексів цирконію (0,25 М Zr (IV)) та суспензію ОГ. ОГ було отримано зі застосуванням модифікованого методу Хаммерса, детальний опис методики наведено у [10]. Суспензія містила 2.5 г дм^{-3} ОГ. Цирконійвмісний золь готували з використанням 1М розчину ZrOCl_2 аналогічно [13]. У золі переважали глобулярні наночастинки (6 нм) та їх агрегати (60 нм). Золь був стійким: розмір частинок не змінювався у часі. До золью додавали суспензію ОГ (вміст цього вуглецевого компоненту становив 0.5 % відносно зневодненого ZrO_2). Отриману суспензію ОГ у золі обробляли ультразвуком протягом 10 хв при 30 кГц за допомогою ультразвукової ванни Bandelin (Bandelin, Угорщина). Мембрани дегазували в деіонізованій воді за умов вакууму при 70°C. Потім активний шар мембран імпрегнували отриманою суспензією. Осадження композитного модифікатора відбувалось безпосередньо в полімері розчином аміаку. Мембрани промивали деіонізованою водою, сушили при кімнатній температурі до постійної маси, обробляли ультразвуком та сушили до постійної маси. Для порівняння аналогічним чином отримували мембрани, що містили в активному шарі тільки час

тинки ГДЦ без ОГ.

Морфологію мембрани вивчали методом скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) за допомогою мікроскопу РЕМ-160И Selmi. Попередньо на поверхню наносили ультратонкий шар платини 3 Па.

Для дослідження дифузії іонів використовували двокамерну комірку, відділення якої були розділені мембраною. Одну камеру комірки заповнювали 0,1 М розчином LiCl або NaCl, а іншу – деіонізованою водою. Концентрацію іонів Li⁺ та Na⁺, які протифундували із сольового розчину, за допомогою полум'яного фотометру PFM-U4 (Аналітичний прилад, Білорусь) та атомно-адсорбційного спектрофотометру РУ Unicam 8800 UV / VIS (Philips, Нідерланди).

Експериментальна установка для фільтрації включала комірку тангенціального типу (ефективна площа мембрани становила $3,84 \times 10^{-3} \text{ м}^2$), лінію циркуляції рідини через концентраційне відділення, термостат і вимірювальні прилади (манометри, ротаметр) [14]. Досліджено фільтрування водопровідної води, розчинів овалбуміну (ОВА, 40 кДа) та альбуміну бичачої сироватки (БСА, 69 кДа).

На першому етапі досліджень мембрани опресовували в деіонізованій воді при 298 К, тиск підтримували на рівні 1 атм, при цьому контролювали об'єм пермеату (V). Далі для тестування використовували водопровідну воду, яка містила 1 моль/дм³ Ca²⁺ та 0,5 моль/л Mg²⁺. Вода містила також невелику кількість органічних домішок (зазвичай це гумінові кислоти). Показник хімічного споживання кисню, ХСК, становив 15 мг O₂/м³. Крім того, у воді містилися колоїдні частинки

феруму (III) гідроксиду, які утворилися внаслідок корозії водопровідних труб. Фільтрування білкових розчинів (концентрація 1 г/дм³) проводили під тиском 1 атм. Концентрацію білку в пермеаті визначали за методом Бредфорда з використанням Coomassie brilliant blue G-250 [15]. Селективність мембран до іонів жорсткості, яка характеризує їх затримуючу здатність, оцінювали згідно:

$$\varphi = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100\% \quad (1)$$

де C_p та C_f – концентрація компонента в пермеаті та у вихідному розчині відповідно.

При модифікуванні полімерних мембран композитом осадження частинок відбувається як на волокнах підложки, так і у порах активного шару. Попередньо було встановлено, що на поверхні волокон підложки неорганічні частинки осаджуються у вигляді агрегатів, розмір яких досягає декількох мікрон [7, 14]. Такі агрегати є значно меншими ніж пори між волокнами та не впливають на роздільчу здатність мембран, але зменшують швидкість фільтрування. Зважаючи на це, композит вводили лише до активного шару полімерної мембрани.

Пори активного шару є щілинними, і вони формують затримуючу здатність даного типу мембран до колоїдних частинок (рис. 1а). Частинки золю нерозчинних сполук цирконію та ОГ потрапляють до пор цього шару при імпрегнуванні та осаджуються у вигляді агрегатів наночастинок при обробці розчином NH₄OH (рис.1б). На ТЕМ зображеннях у активному шарі мембрани спостерігаються окремі скупчення агрегатів ГДЦ (50 нм),

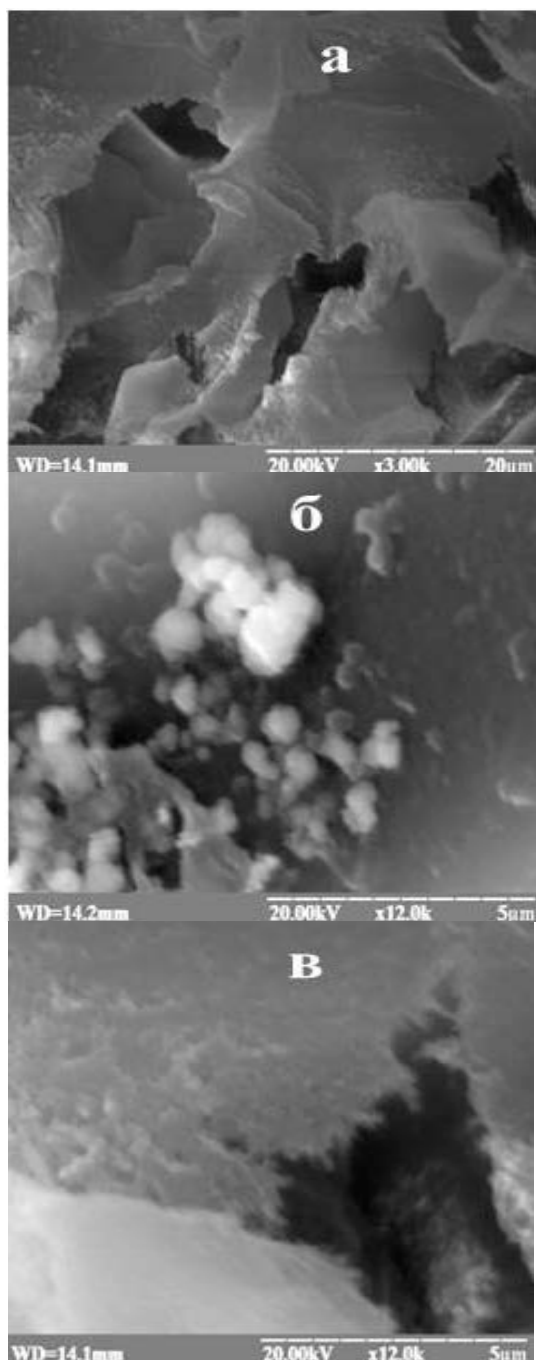


Рис. 1 СЕМ зображення вихідної мембрани ПАН-2 (а) та модифікованої композитом ГДЦ-ОГ (б). Зовнішня поверхня мембрани ПАН-2-ГДЦ-ОГ після фільтрування розчину ОВА (в).

часточок ГО та їх агрегатів (50-150 нм), а також частинок ГДЦ, які частково покриті агрегатами ГО та ГО. ТЕМ зображення власне композиту, який використовувався для модифікування, наведено у [10]. Встановлено, що такий композит містить частинки ГДЦ, вкриті шаром ОГ, та агломерати частинок ОГ. Розмір агрегатів неорганічної складової в активному шарі мембрани відповідає розміру пор полімеру відповідно до його затримуючої здатності щодо білкових речовин.

Вплив модифікатору на проникність до іонів мембран оцінювали шляхом визначення коефіцієнтів дифузії (D_i) катіонів Li^+ та Na^+ , оскільки ОГ демонструє переважно катіонообмінні властивості [16], та посилює катіонообмінну здатність ГДЦ [10]. Потік іонів через мембрану із сольового розчину до відділення комірки, заповненого деіонізованою водою обчислювали після досягнення стаціонарного стану згідно закону Фіка $J = D \frac{dC}{dx}$ [17]. Тут x – товщина мембрани, C – концентрація розчину, який утворюється внаслідок дифузії іонів до деіонізованої води. Час встановлення стаціонарного стану (індукційний період) корелює з коефіцієнтом дифузії у відповідності з другим законом Фіка [17]:

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2C}{dx^2} \quad (2)$$

Це рівняння вирішується графічно [17]: екстраполяція лінійної ділянки залежності $C-t$ на вісь абсцис (рис. 2) дозволяє визначити час індукційного періоду (t_e). Величина t_e є пропорційною квадрату товщини мембрани і обернено пропорційною коефіцієнту дифузії іону:

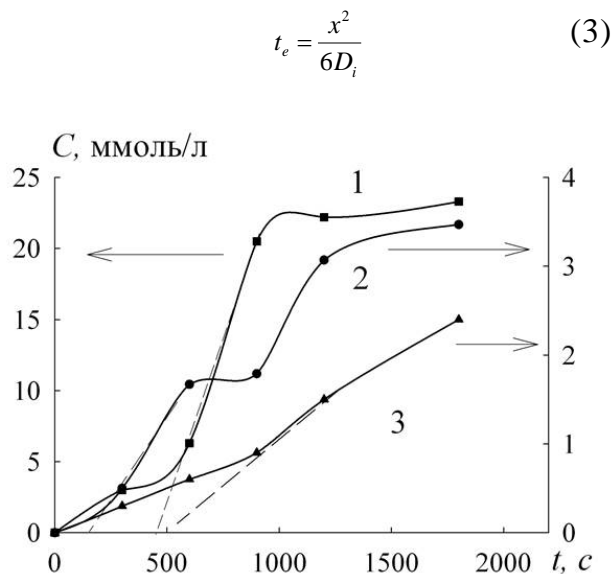


Рис. 2. Концентрація продифундованих іонів Li^+ як функція часу (1 - ПАН-2, 2 - ПАН-2-ГДЦ, 3 - ПАН-2-ГДЦ-ОГ).

Якщо мембрана не виявляє помітної зарядової селективності, відбувається дифузія іонів обох знаків заряду – при цьому забезпечується електронейтральність розчину по обидві її сторони. В усіх випадках для іонів Li^+ знайдено більш високі коефіцієнти дифузії, ніж іони Na^+ (табл. 1). Для мембрани, полімерна основа якої характеризується найменшою продуктивністю за водою (ПАН-2), частинки ОГ у складі модифікатору дещо уповільнюють перенос іонів. Ймовірно це відбувається за рахунок посилення поверхневої густини заряду композиту у порівнянні з однокомпонентним ГДЦ, адже у нейтральному середовищі (умова, яка відповідає точці нульового заряду) поверхня цього неорганічного іоніту заряджена найменше. Дифузійна складова внутрішньопорового подвійного електричного шару гальмує перенос іонів. У випадку

мембран, полімерна основа яких характеризується високою продуктивністю (ПАН-3 та ПАН-4), значення D_i для зразків ПАН-3-ГДЦ-ОГ і ПАН-4-ГДЦ-ОГ є вищими порівняно з мембранами, які містять тільки ГДЦ. Це, вочевидь, зумовлено більш високим вмістом ОГ в активних шарах таких мембран, адже згідно з даними продуктивності та селективності, активні шари мембран ПАН-3 та ПАН-4 містять більші пори у порівнянні з мембраною ПАН-2. Таким чином, попередній тест показав, що ОГ пришвидшує дифузію іонів через мембрани ПАН-3 та ПАН-4 порівняно з мембранами ПАН-3-ГДЦ та ПАН-4-ГДЦ, що є непрямим свідченням про збільшення розміру пор у активному шарі. Можна очікувати й погіршення селективності мембран, що містять ОГ. Навпаки, передбачається, що мембрана ПАН-2-ГДЦ-ОГ буде демонструвати підвищену селективність, ніж матеріал, модифікований лише ГДЦ. Для подальших досліджень обрано зразки, для яких притаманні уповільнюючий та прискорюючий вплив ОГ на дифузію іонів (мембрани на основі ПАН-2 та ПАН-3 відповідно). Досліджено також вихідні полімерні мембрани та мембрани, модифіковані ГДЦ.

Встановлено, що залежності кумулятивного об'єму пермеату водопровідної води (V) від часу фільтрації (t) апроксимуються лінійними поліномами першого або другого порядків (рис. 3). Потік пермеату визначали як:

$$J = \frac{dV}{dt} \frac{1}{A} \quad (4)$$

де A – площа мембрани. Розрахунок J здійснювали за нахилом кривих до осі

Т а б л и ц я 1

Дифузійна проникність модифікованих полімерних мембран

Мембрана	Модифікатор	x , мкм	$D_{Na} \times 10^{12}$, м/с ²	$D_{Li} \times 10^{12}$, м/с ²
ПАН-2	ГДЦ	55	0,91	1,19
	ГДЦ-ОГ	55	0,85	0,99
ПАН-3	ГДЦ	60	1,75	9,52
	ГДЦ-ОГ	60	2,44	12,56
ПАН-4	ГДЦ	60	1,57	2,99
	ГДЦ-ОГ	60	5,23	3,81

Т а б л и ц я 2

Ультрафільтрація водопровідної води та розчинів білків (1 атм)

Мембрана	Ca ²⁺ , Mg ²⁺		ОВА		БСА	
	$J \times 10^7$, м ³ /м ² с	φ (%)	$J \times 10^7$, м ³ /м ² с	φ (%)	$J \times 10^7$, м ³ /м ² с	φ (%)
ПАН-2	12,90	0	10,9	92	6,84	97
ПАН-2-ГДЦ	5,91	8	3,52	94	3,02	98
ПАН-2-ГДЦ-ОГ	3,32	14	4,14	98	3,45	98
ПАН-3	35,0	0	14,4	10	15,12	22
ПАН-3-ГДЦ	5,52	5	5,85	65	4,01	85
ПАН-3-ГДЦ-ОГ	9,58	10	7,27	95	4,87	98

абсцис (табл. 2). Для мембран, що містять наночастинки ГДЦ-ОГ, знайдено менший потік пермеату, ніж для вихідної мембрани, що зумовлено заповненням пор полімерної матриці композитом. Але водночас збільшується затримка іонів жорсткості за рахунок як розмірного (екранування пор активного шару частинками композиту), так і зарядового ефекту (збільшення густини поверхневого заряду мембран за рахунок іонообмінних ГДЦ і особливо – ОГ).

Затримка іонів жорсткості спостерігалася також і у випадку мембрани ПАН-3-ГДЦ-ОГ. Проте селективність мембран є нижчою у порівнянні з ПАН-3-ГДЦ-ОГ. Це, вочевидь, зумовлено виключно розмірним ефектом (більшими порами між частинками модифікатора). Отримані результати узгоджуються з даними, отриманими при дослідженні дифузії іонів, і свідчать про збільшення розміру пор, які визначають затримуючу здатність мембран.

Т а б л и ц я 3

Гідродинамічний опір мембран та моделювання їх забруднення

Мембрана	$R_m, \text{м}^{-1}$	n		
		Вода	Розчин ОВА	Розчин БСА
ПАН-2	$7,85 \times 10^{14}$	0,5	0,7	1
ПАН-2-ГДЦ	$1,71 \times 10^{15}$	0	0	0
ПАН-2-ГДЦ-ОГ	$3,05 \times 10^{15}$	0	0	0
ПАН-3	$2,89 \times 10^{14}$	0,5	1	1
ПАН-3-ГДЦ	$1,83 \times 10^{15}$	0	0	0
ПАН-3-ГДЦ-ОГ	$1,06 \times 10^{15}$	0,5	1,5	0

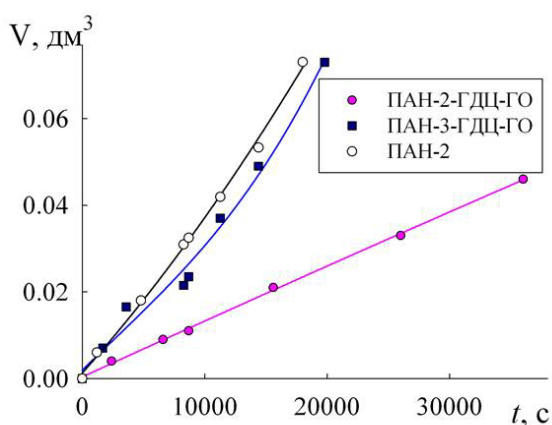


Рис. 3. Залежність об'єму пермеату, який утворювався при фільтруванні водопровідної води, від часу.

Товщину вторинного активного шару модифікатору (l) можна розрахувати за рівнянням Козені-Кармана [18]:

$$\frac{\Delta P}{1} = \frac{180\mu(1-\varepsilon^2)v}{\Phi^2 d^2 \varepsilon^3}, \quad (5)$$

де ε – пористість (0,33 для щільної упаковки глобул), Φ – сферичність частинок (передбачається, що $\Phi=1$), d – діаметр частинок, μ – динамічна в'язкість (9×10^{-3} Па

при 298 К), v – швидкість пермеату. Остання величина розраховується як Q/A , де Q – розход рідини (об'єм пермеату за одиницю часу), A – площа мембрани, що становила $0,0021 \text{ м}^2$. Рівняння Козені-Кармана може бути записано у вигляді:

$$\frac{l}{d^2} = \frac{\Phi^2 \varepsilon^3 \Delta P}{180\mu(1-\varepsilon^2)v} \quad (6)$$

тут l/d^2 – параметр, який характеризує вплив модифікатору на продуктивність мембран: чим меншим є це значення, тим більшою є продуктивність. Для мембрани ПАН-2-ГДЦ-ОГ $Q = 1,39 \times 10^{-9} \text{ м}^3 \text{ с}^{-1}$ (див. рис. 3), відповідно $v = 6,61 \times 10^{-7} \text{ м} \text{ с}^{-1}$. Оскільки тиск становив $1,01 \times 10^5 \text{ Па}$, $l/d^2 = 3,78 \times 10^{10} \text{ м}^{-1}$. У золі нерозчинних гідроксокомплексів цирконію домінують частинки розміром 6 нм [13]. Можна передбачити відсутність змін розміру первинних наночастинок після осадження у полімері. Таким чином, товщина шару іоніту, який визначає затримку, становить 1,36 мкм. Ця величина є співставною із товщиною активного шару мембран.

У випадку мембрани ПАН-3-ГДЦ-ОГ $Q = 2.83 \times 10^{-9} \text{ м}^3 \text{ с}^{-1}$, $v = 1.32 \times 10^{-6} \text{ м с}^{-1}$, $l/d^2 = 1.84 \times 10^{10} \text{ м}^{-1}$ (мембрана демонструє більшу продуктивність у порівнянні зі зразком ПАН-2-ГДЦ-ОГ). Звідси товщину шарумодифікатора оцінено як 0.66 мкм. Таким чином, у мембрані з більшими порами утворюється більш тонкий шар модифікатора.

Потік пермеату пов'язаний з гідродинамічним опором мембрани згідно рівняння Дарсі:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_m} \quad (7)$$

де R_m – гідродинамічний опір мембрани (Табл. 3). Цю величину визначали для фільтрації водопровідної води, яка у порівнянні з розчинами білків містить найменше забруднюючих речовин. Порівняно з вихідними матеріалами, опір модифікованих мембран зростає у 2 рази (модифікатор – ГДЦ) та більш ніж у 3 рази (ГДЦ-ОГ). У випадку двокомпонентного модифікатора, мембрана на основі полімеру із більшим розміром пор активного шару (ПАН-3-ГДЦ-ОГ) демонструє зменшення гідродинамічного опору у порівнянні з мембраною, модифікованою лише ГДЦ. Навпаки, для зразка ПАН-2-ГДЦ-ОГ знайдено менший гідродинамічний опір, ніж для ПАН-2-ГДЦ.

Як одно-, так і двокомпонентний модифікатор покращують селективність мембран щодо білкових речовин-калібрів (див. табл. 2). Це свідчить про менший розмір пор між частинками модифікатора у порівнянні з білковими макромолекулами. Наприклад, розмір глобулярних макромолекули ОВА становить

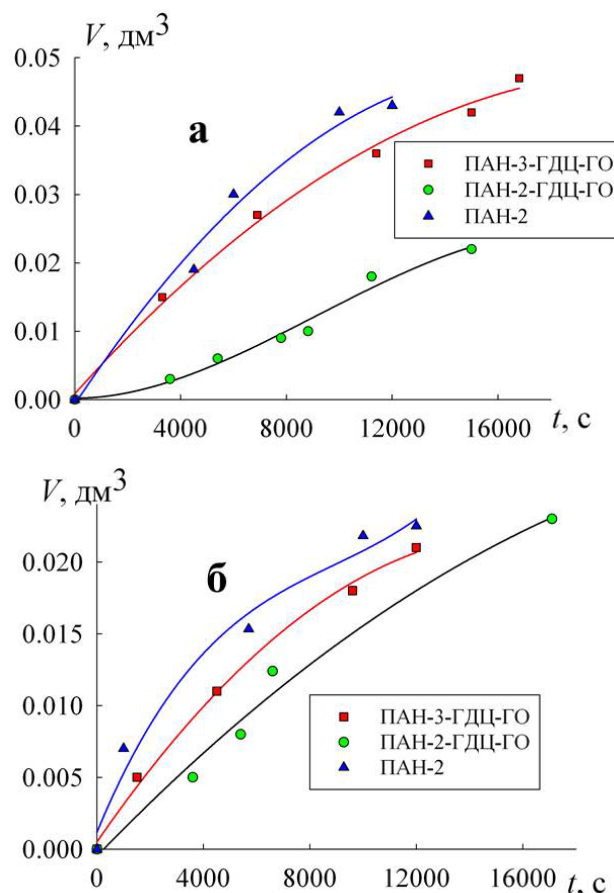


Рис.4. Об'єм пермеату при фільтруванні ОВА (а) та БСА (б) як функція часу.

≈3 нм, а еліптичних БСА – 14×4×4 нм [19]. Таким чином, розмір пор між частинками модифікатора не перевищує 3 нм, якщо селективність досягає 99% (ПАН-2-ГДЦ-ОГ). Раніше було встановлено, що розмір пор між частинками ГДЦ, імпрегнованими до мікрофільтраційної мембрани, становить 14-18 нм [7].

Зміна продуктивності мембран у часі при фільтруванні розчинів ОВА та БСА дозволяє оцінити механізм забруднення мембран. На рис. 4 представлено залежності кумулятивного об'єму (V) пермеату від часу.

Швидкість фільтрації поступово

зменшується. Для розчинів білків встановлено повільнішу фільтрацію порівняно з водою. Це, безумовно, пов'язано із забрудненням мембран. Щодо білків, швидкість фільтрування розчину БСА є меншою порівняно з розчином ОВА. Відповідно до теоретичних моделей механізм забруднення (fouling) поділяється на: повне блокування пор, звуження пор (відкладення осаду на стінках пор), а також утворення шару осаду на поверхні.

Механізм забруднення визначали згідно моделі Hermia [20], яка базується на розрахунку потоку пермеату у часі:

$$\frac{d^2t}{dV^2} = k \left(\frac{dt}{dV} \right)^n \quad (8)$$

де V – загальний об'єм пермеату, m^3 ; k – коефіцієнт пропорційності. Показник ступеня n характеризує модель фільтрації: нульовий показник відповідає утворенню шару осаду на поверхні, $n = 1,5$ – звуженню пор внаслідок утворення осаду на стінках, $n = 1$ – проміжному механізму, $n = 2$ – повному блокуванню (закорковуванню) пор. Зменшення числа доступних пор збільшує гідродинамічний опір мембран [14]. Значення експоненти n може бути визначено із залежності другої похідної $\frac{d^2t}{dV^2}$ від першої похідної $\frac{dt}{dV}$ графіка $t = f(V)$ згідно:

$$n = \frac{d \left[\log \left(\frac{d^2t}{dV^2} \right) \right]}{d \left[\log \left(\frac{dt}{dV} \right) \right]} \quad (9)$$

Значення n може бути визначено з кута нахилу цих кривих (Рис. 5). Асимптотичне значення d^2t/dV^2 лінійно зростає зі збільшенням концентрації білку, що обумов-

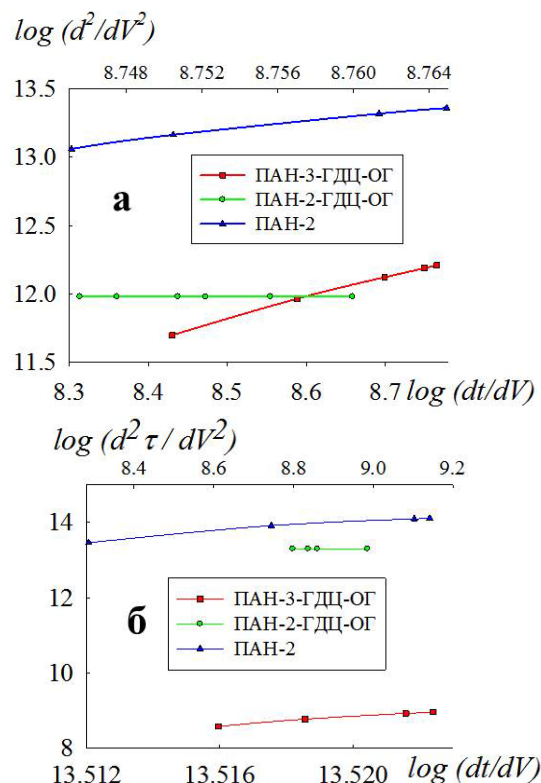


Рис. 5. Використання моделі блокування пор для пермеату ОВА (а) та пермеату БСА (б).

лено зростанням швидкості осадження. Як видно з табл. 3, при фільтруванні усіх рідин через полімерні мембрани забруднення визначається перехідним механізмом ($0 < n \leq 1$). Проте у випадку водопровідної води, яка містить найменшу кількість забрудників, вочевидь, переважає утворення осаду на поверхні ($n < 1$). Введення гідрофільного модифікатору ГДЦ до пор призводить до зміни механізму забруднення. У цьому випадку утворення осаду відбувається лише на зовнішній поверхні мембран, звідки він може бути легко видалений без використання хімічних реагентів: механічним шляхом (при

розбиранні комірки), гідродинамічними пульсаціями або зворотним потоком пермеату (без розбирання).

Інша ситуація спостерігається для мембран, які містять двокомпонентний модифікатор. Для мембрани на основі полімеру з більшим розміром пор активного шару ОГ погіршує стійкість до забруднення, механізм якого включає осадження на зовнішній поверхні та у порах (вода), і переважно на стінках пор (ОВА). У цьому випадку селективність мембрани до ОВА обумовлена саме звуженням пор активного шару, зумовленого осадоутворенням. Більші макромолекули БСА осаджуються тільки на зовнішній поверхні: такий механізм, вочевидь, обумовлено стеричним ефектом. Іншими словами, модифікатор перешкоджає проникненню БСА до мембрани. Адсорбція білку, вочевидь, зумовлена гідрофобністю стінок пор мембрани ПАН-3-ГДЦ-ОГ. У великих порах активного шару модифікатор ГДЦ-ОГ, вірогідно складається не тільки з частинок ГДЦ, вкритих шарами ОГ, але й з агрегованих частинок ОГ аналогічно композиційному сорбенту такого ж складу [10]. Як показано у [10] методом еталонної контактної порометрії, зовнішня поверхня таких вуглецевих частинок є переважно гідрофобною, а внутрішня – гідрофільною (рис. 6). Іншими словами, кисеньвмісні групи знаходяться переважно на границі розділу між шарами ОГ: стійкість агрегатів зумовлена водневими зв'язками. Для порометричних вимірювань автори [10] використовували воду та октан (ідеально змочуючу речовину). За допомогою октану визначають всі пори, а водою – лише гідрофільні. Практично для

всіх речовин за виключенням іонообмінних полімерів пористість, визначена за допомогою октану, є більшою, ніж пористість, оцінена з використанням води як робочої рідини. Проте для ОГ у водному середовищі встановлено більший об'єм мікро- і мезопор, ніж у середовищі октану. Для макропор ситуація є протилежною. Це свідчить про те, що пори між первинними частинками ОГ (і, можливо, між найменшими їх агрегатами) є переважно гідрофільними, а між більшими частинками – переважно гідрофобними.

Підтвердженням припущення про вплив ОГ на гідрофобність пор мембрани ПАН-3 є більша продуктивність графенвмісної мембрани у порівнянні з ПАН-3-ГДЦ (див. табл. 2).

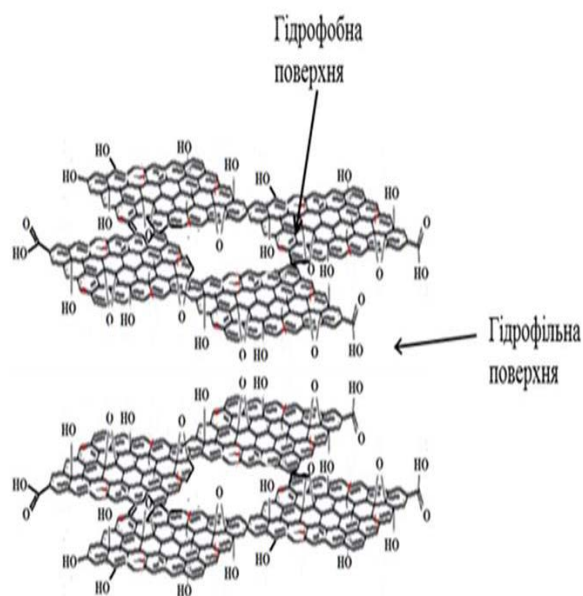


Рис. 6. Гідрофільність-гідрофобність агрегатів наночастинок ОГ

У порах мембран міститься як незв'язана, так і зв'язана вода, асоційована зі стінка

ми пор (вода міжфазної границі). Незв'язана вода за своїми властивостями є аналогічною воді зовні мембрани, а в'язкість зв'язаної (μ_n) є значно вищою, ніж незв'язаної (μ_∞). Для величин μ_n та μ справедливим є співвідношення [21]:

$$\frac{\mu_n}{\mu_\infty} = -0.018\theta + 3.25 \quad (10)$$

де θ – кут змочування. Іншими словами, із посиленням гідрофобності (збільшення θ) зменшується величина μ_n . У вузьких порах мембран в'язкість води на границі розділу фаз (μ_n) впливає на загальну в'язкість внутрішньопорової рідини (μ), зменшуючи її. Посилення гідрофобності пор мембрани призводить до зменшення в'язкості/зв'язаної води і загальної в'язкості. У відповідності з рівнянням (7), це призводить до збільшення потоку. Іншим підтвердженням посиленням гідрофобності пор мембрани ПАН-3 під впливом ОГ є більші значення коефіцієнтів дифузії іонів лужних металів у порівнянні зі зразком ПАН-3-ГДЦ.

Полімерна мембрана з меншим розміром пор активного шару (ПАН-2) теж забруднюється при фільтруванні водопровідної води та розчинами білків. Механізми забруднення для мембран ПАН-2 та ПАН-3 є аналогічними. Вочевидь, при модифікуванні композитом ГДЦ-ОГ великі гідрофобні агреговані частинки вуглецевої складової не потрапляють до пор мембрани внаслідок стеричних обмежень. Тим не менш, введення менших гідрофільних частинок ОГ призводить до покращення селективності мембран, зокрема до посилення затримуючої здатності до іонів. При фільтруванні води потік через

мембрану ПАН-2-ГДЦ-ОГ є меншим у порівнянні з ПАН-2-ГДЦ внаслідок додаткового екранування пор гідрофільними нанорозмірними частинками ОГ. Додатковим підтвердженням цього припущення є менші значення коефіцієнтів дифузії лужних металів через мембрану ПАН-2-ГДЦ-ОГ, ніж у випадку зразку ПАН-2-ГДЦ. Навпаки, при фільтруванні білків потік пермеату є більшим, що обумовлено, вірогідно, меншим забрудненням мембрани. Осад утворюється переважно на зовнішній поверхні мембрани (див. рис. 1в).

ВИСНОВКИ. Роздільчі властивості мембран, які містять композит ГДЦ-ОГ, суттєво залежать від типу полімерної основи, а саме від розміру пор активного шару. Введення такого композиту до полімеру з найменшим розміром пор дозволяє отримати мембрану із вищою затримуючою здатністю до двозарядних іонів та білків у порівнянні з матеріалом, який містить лише ГДЦ, а при фільтруванні розчинів білків – і вищою продуктивністю. Розрахунки за рівнянням Козені-Кармана показали, що товщина шару модифікатора у порах полімеру становить 0.66-1.38 мкм. Більш тонкий шар утворюється у мембрані з меншим розміром пор. У порівнянні з полімерними, перевагою полімер-неорганічних мембран, що містять як ГДЦ-ОГ, так і ГДЦ, є стійкість до забруднення органічними речовинами. Осад формується лише на зовнішній поверхні мембран, звідки він легко може бути видалений. Таким чином, мембрани не потребують агресивних реагентів для регенерації.

Модифікування полімерної мем-

брани з більшими порами двокомпонентним композитом, вочевидь, є недоцільним – можна обмежитися лише введенням ГДЦ. Критерієм доцільності додаткового введення ОГ до мембрани може слугувати продуктивність мембрани за деіонізованою водою та селективність відносно полівініпіролідону (40 кДа). Ці величини становлять $20 \text{ дм}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{год})$ та 99% відповідно.

Отримані мембрани можуть бути застосовані для водопідготовки, у харчовій промисловості. Привабливою є можливість використання мембран для розділення колоїдних частинок різного розміру, проте рішення цієї проблема потребує додаткових досліджень.

МЕМБРАНЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОКОМПОЗИТАМИ ГИДРАТОВАНОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ И ОКИСЛЕННОГО ГРАФЕНА

Л.М. Рождественская^{1*}, К.О. Куделко¹, В.М. Огенко¹, Т.В. Плиско², О.В. Бильдюкевич², Ю.В. Борисенко³, В.В. Чмиленко³

¹Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, просп. Академика Палладина, 32/34, Киев, 03142, Украина.

²Институт физико-органической химии НАН Беларуси, ул. Сурганова, 13, г. Минск, 220072 Беларусь

³Киевский национальный университет технологий и дизайна МОН Украины, ул. Немировича-Данченка, 2, Киев, 01011, Украина

*e-mail: ludar777@ukr.net

Органо-неорганические мембраны получены путём импрегнирования ультрафильтраци

онных мембран композиционным модификатором – гидратированным диоксидом циркония, содержащем окисленный графен (0,5 мас.%). Модификатор осаждали в активном слое мембраны, формируя таким образом «вторичный активный слой». Его толщина, оценённая на основании уравнения Козени-Кармана, составляет 0.66-1.38 мкм. Более тонкий слой образуется в мембране с меньшим размером пор. Определены коэффициенты диффузии ионов Li^+ та Na^+ и влияние модификатора на удерживающую способность относительно ионов жёсткости (10-14%) и белковых веществ (95-98%) в процессах фильтрации. Математическое моделирование зависимостей потока пермеата от времени показало, что наличие частиц ионита в полимерном активном слое предотвращает аккумуляцию органических веществ в порах. Загрязняется только внешняя поверхность мембран и осадок может быть легко удалён механическим путём. Показано, что введение в поры мембран углеродной составляющей дополнительно к неорганическому иониту является целесообразным только в случае мелкопористого активного слоя. Критерием целесообразности служат, в частности, производительность исходной полимерной мембраны ($20 \text{ дм}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$) и селективность к калибранту с молекулярной массой 40 кДа (99 %). По сравнению с мембраной, модифицированной только неорганическим ионитом, достигается повышенная селективность, большая скорость фильтрования растворов белков и устойчивость к загрязнению органическими веществами. Полученные результаты рассмотрены с позиции гидрофобно-гидрофильных свойств окисленного графена.

К л ю ч е в ы е с л о в а: органо-неорганические композиционные мембраны, оксид графена, гидратированный диоксид циркония, наночастицы, fouling.

MEMBRANES MODIFIED BY NANO-COMPOSITES OF HYDRATED ZIRCONIUM DIOXIDE AND OXIDIZED GRAPHENE

L.M. Rozhdestvenska^{1*}, K.O. Kudelko¹, V.M. Ogenko¹, T.V. Plisko², A.V. Bildyukevich², Yu.V. Borisenko³, V.V. Chmilenko³

¹*V.I. Vernadsky Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 32/34 Academic Palladin Avenue, Kyiv, 03142, Ukraine*

²*Institute of Physical and Organic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus, ul. Surganov street, 13, Minsk, 220072 Belarus.*

³*Kyiv National University of Technologies and Design, MES of Ukraine, Nemyrovycha-Danchenka Street, 2, Kyiv 01011, Ukraine*

*e-mail: ludar777@ukr.net

Organo-inorganic membranes were obtained by impregnating ultrafiltration membranes with a composite modifier - zirconium (IV) hydroxide, containing oxidized graphene (0.5 wt.%). The modifier was precipitated in the active layer of the membrane, thus forming a "secondary active layer". The layer thickness calculated according to the Kozeny-Carman equation is 0.66-1.38 μm . A thinner layer is formed in the membrane with smaller pore size. The diffusion coefficients of Li^+ and Na^+ ions were found. The effect of the modifier on the retention ability relative to hardness ions (10-14%) and to protein compounds (95-98%) during filtration is determined. Mathematical modeling of the dependence of the permeate flux via time showed that the presence of ion exchanger particles in the polymer active layer prevents the accumulation of organic substances in the pores. Therefore, only the outer surface of the membrane is contaminated, and the precipitate can be easily removed mechanically. It was shown that insertion of a carbon component into pores of the mem-

branes, in addition to the inorganic ion-exchangers, is advisable only in the case of a finely porous active layer. In particular, the performance of the initial polymer membrane (20 $\text{dm}^3/\text{m}^2\cdot\text{h}$) and the selectivity to the calibration substance with a molecular weight of 40 kDa (99%) serve as expediency criteria. In comparison with a membrane modified only with inorganic ion exchanger, selectivity is increased, the rate of filtration of protein solutions is higher, and resistance to contamination by organic substances is achieved. The results are discussed from the view of the hydrophobic-hydrophilic properties of oxidized graphene.

Key words: organo-inorganic composite membranes, graphene oxide, zirconium (IV) hydroxide, nanoparticles, fouling.

ЛІТЕРАТУРА

1. Zahid M., Rashid A., Akram S., et al. A Comprehensive Review on Polymeric Nano-Composite Membranes for Water Treatment // J. Membr. Sci. Technol. -2018. - 8 - P.1-20.
2. Zinadini S., Zinatizadeh A. A., Rahimi M., et al. Preparation of a novel antifouling mixed matrix PES membrane by embedding grapheme oxide nanoplates // J. Membr. Sci. - 2014. - 453. -P. 292-301.
3. Abdel-Karim A., Leaper S., Alberto M., A. et al. High flux and fouling resistant flat sheet polyethersulfone membranes incorporated with graphene oxide for ultrafiltration applications // Chem. Eng. J. - 2018. - 334.- P. 789-799.
4. Pang R., Li X., Li J., Lu Z., et al. Preparation and characterization of ZrO_2 /PES hybrid ultrafiltration membrane with uniform ZrO_2 nanoparticles // Desalination. - 2014.- 332. - P. 60-66.

5. *Tripathi B.P., Dubey N.C., Subair R.* Enhanced hydrophilic and antifouling polyacrylonitrile membrane with polydopamine modified silica nanoparticles // *RSC Adv.* – 2016. – **6.** – P. 4448-4457.
6. *Yang Qin, Hu Yang, Zhenliang Xu, Feng Li* Surface Modification of Polyacrylonitrile Membrane by Chemical Reaction and Physical Coating: Comparison between Static and Pore-Flowing Procedures // *ACS Omega* – 2018. – **3.** –P. 4231–4241.
7. *Zmievskii Y., Rozhdestvenska L., Dzyazko Y. et al.* Organic-inorganic materials for baromembrane separation// *Springer. Proc. Phys.* –2017. –**195.** – P. 675-686.
8. *Wavhal D.S., Fisher E.R.* Membrane surface modification by plasma-induced polymerization of acrylamide for improved surface properties and reduced protein fouling// *Langmuir* – 2003. – **19**, № 1. – P. 79-85.
9. *Dreyer D.R., Park S., Bielawski C.W., Ruoff R.S.* The chemistry of grapheme oxide // *Chem. Soc. Rev.* - 2010. – **39**, №1. – P. 228-240.
10. *Dzyazko Yu.S., Ogenko V.M., Volkovich Yu.M., et al.* Composite on the basis of hydrated zirconium dioxide and graphene oxide for removal of organic and inorganic components from water // *Chem. Phys. Tech. Surf.* – 2018. – **9.**- P. 417-431
11. *US Pat. 2015/0129502* Graphene oxide-modified materials for water treatment / Meng X., Zhang J.F., Christodoulatos Ch., Korfiatis G. – Publ. 2014.
12. *Fryczkowska B., Biniś D., Ślusarczyk C., et al.* Influence of graphene oxide on the properties of composite polyacrylonitrile membranes // *Desalination and Water Treatment* – 2017. – **81.** – P. 67–79.
13. *Dzyazko Y.S., Volkovich Y.M., Sosenkin V.E., et al.* Composite inorganic membranes containing nanoparticles of hydrated zirconium dioxide for electro-dialytic separation // *Nanoscale Res. Let.* - 2014. – **9**, №271 <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-271>.
14. *Myronchuk V.G., Dzyazko Yu.S., Zmievskii Yu.G., et al.* Organic-inorganic membranes for filtration of corn distillery // *Acta Periodica Technologica* – 2016. – **47.** – P. 153-165.
15. *Bradford M.M.* A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding // *Anal. Biochem.* – 1976. – **72**, №1-2. – P. 248-254.
16. *Szabo T., Tombacz E., Illes E. et al* Enhanced acidity and pH-dependent surface charge characterization of successively oxidized graphite oxides // *Carbon* – 2018. - **44.** – P. 537–545.
17. *Helfferich F.* Ion Exchange. Dover, New York. 1995.
18. *McCabe W.L., Smith J.C., Harriot P.* Unit operations of chemical engineering, seventh edn. McGraw-Hill, New York, 2005.
19. *Erickson H.P.* Size and shape of protein molecules at the nanometer level Determined by sedimentation, Gel Filtration, and Electron Microscopy // *Biol Proced Online.* – 2009. – **11.** –P. 32–51.
20. *Hermia J., Hermia, J.,* Constant pressure blocking filtration laws – applications to power law non-newtonian fluids // *Trans. Inst. Chem. Eng.* -1982.- **60**, № 3.– P. 183-187.
21. *Wu K., Chen Z., Li J., et al.* Wettability effect on nanoconfined water flow //

Proceeding of the National Academy of Sciences of the Unated States of America. – 2017. – **114**. № 13. – P.3358-3363

REFERENCES

1. Zahid M., Rashid A., Akram S., et al. A Comprehensive Review on Polymeric Nano-Composite Membranes for Water Treatment. *J. Membr. Sci. Technol.* 2018. **8**:1.
2. Zinadini S., Zinatizadeh A. A., Rahimi M., et al. Preparation of a novel antifouling mixed matrix PES membrane by embedding graphene oxide nanoplates. *J. Membr. Sci.* 2014. **453**: 292.
3. Abdel-Karim A., Leaper S., Alberto M., A. et al. High flux and fouling resistant flat sheet polyethersulfone membranes incorporated with graphene oxide for ultrafiltration applications. *Chem. Eng. J.* 2018. **334**: 789.
4. Pang R., Li X., Li J., Lu Z., et al. Preparation and characterization of ZrO₂/PES hybrid ultrafiltration membrane with uniform ZrO₂ nanoparticles. *Desalination.* 2014. **332**: 60.
5. Tripathi B.P., Dubey N.C., Subair R. Enhanced hydrophilic and antifouling polyacrylonitrile membrane with polydopamine modified silica nanoparticles. *RSC Adv.* 2016. **6**: 4448.
6. Yang Qin, Hu Yang, Zhenliang Xu, Feng Li. Surface Modification of Polyacrylonitrile Membrane by Chemical Reaction and Physical Coating: Comparison between Static and Pore-Flowing Procedures. *ACS Omega.* 2018. **3**: 4231.
7. Zmievska Y., Rozhdstvenska L., Dzyazko Y. et al. Organic-inorganic materials for baromembrane separation. *Springer. Proced. Phys.* 2017. **195**: 675.
8. Wavhal D.S., Fisher E.R. Membrane surface modification by plasma-induced polymerization of acrylamide for improved surface properties and reduced protein fouling. *Langmuir.* 2003. **19**(1):79.
9. Dreyer D.R., Park S., Bielawski C.W., Ruoff R.S. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.* 2010. **39**(1): 228.
10. Dzyazko Yu.S., Ogenko V.M., Volkovich Yu.M., et al. Composite on the basis of hydrated zirconium dioxide and graphene oxide for removal of organic and inorganic components from water. *Chem. Phys. Tech. Surf.* 2018. **9**: 417.
11. *US Pat. 2015/0129502* Graphene oxide-modified materials for water treatment / Meng X., Zhang J.F., Christodoulatos Ch., Korfiatis G. – Publ. 2014.
12. Fryczkowska B., Biniaś D., Ślusarczyk C., et al. Influence of graphene oxide on the properties of composite polyacrylonitrile membranes. *Des. and Water Treat.* 2017. **81**: 67.
13. Dzyazko Y.S., Volkovich Y.M., Sosnenko V.E., et al. Composite inorganic membranes containing nanoparticles of hydrated zirconium dioxide for electro-dialytic separation. *Nanoscale Res. Lett.* 2014. **9** (1). 271
14. Myronchuk V.G., Dzyazko Yu.S., Zmievska Y.G., et al. Organic-inorganic membranes for filtration of corn distillery. *Acta Periodica Tech.* 2016. **47**: 153.
15. Bradford M.M. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Anal. Biochem.* 1976. **72**: 248.
16. Szabo T., Tombacz E., Illes E. et al. Enhanced acidity and pH-dependent surface charge characterization of successively

- oxidized graphite oxides. *Carbon*. 2018. **44**: 537.
17. Helfferich F. Ion Exchange. (Dover, New York, 1995).
18. McCabe W.L., Smith J.C., Harriot P. Unit operations of chemical engineering, seventh edn. (McGraw-Hill, New York, 2005).
19. Erickson H.P. Size and shape of protein molecules at the nanometer level Determined by sedimentation, Gel Filtration, and Electron Microscopy. *Biol. Proced Online*. 2009. **11**: 32.
20. Hermia J., Constant pressure blocking filtration laws – applications to power law non-newtonian fluids. *Trans. Inst. Chem. Eng.* 1982. **60**(3): 183.
21. Wu K., Chen Z., Li J., et al. Wettability effect on nanoconfined water flow. *Proced. of N. Acad. of Sci. USA*. 2017. **114**. (13): 3358.

Надійшла 16.04.2020