



УДК 541.18.045

В. В. Коновалова, С. В. Горобець, Є. А. Полоз, А. Ф. Бурбан

Магнітно-активні ультрафільтраційні мембрани на основі целюлози

(Представлено академіком НАН України М. Т. Картелем)

Розроблено ультрафільтраційні магнітно-активні мембрани з метою зменшення ефекту концентраційної поляризації. Для цього поверхня промислових целюлозних мембран була активована для прищеплення полімерного спейсера з подальшою іммобілізацією наночастинок магнетиту Fe_3O_4 . Рух наночастинок магнетиту, закріплених на полімерному ланцюзі в змінному магнітному полі, викликає турбулізацію розчинника в дифузійному шарі, що приводить до збільшення коефіцієнта масопереносу через мембрану.

Мембранні технології в сучасному світі відіграють значну роль як у розв'язанні локальних галузевих питань, так і глобальних проблем, що постали перед людством, зокрема забезпечення населення якісними продуктами харчування, питною водою та сучасними джерелами енергії. Тому розроблення нових синтетичних мембран, що використовуються в баромембранних процесах зворотного осмосу, нано-, ультра- та мікрофільтрації, є актуальним завданням науковців. Концентраційна поляризація, що виникає під час роботи мембрани, — основний недолік мембранних процесів [1–4], явище якої відзначається в різкому підвищенні концентрації розчиненої речовини в примембранному шарі. Причина зниження рушійної сили процесу і падіння продуктивності полягає в примусовому перенесенні розчинника через мембрану. В процесі фільтрування розчини полімерів (у випадку перевищення точки гелеутворення) або колоїдні розчини (у разі добутку розчинності) утворюють шар гелю на поверхні мембрани, що зумовлює збільшення гідравлічного опору системи, формування шару осаду та може призвести до забруднення мембрани та її часткового руйнування.

Можливий шлях зниження концентраційної поляризації — це контрольоване модифікування поверхні мембрани [2–6]. Так, численними дослідженнями доведено, що гідрофілізація поверхні та створення заряджених мембран спричинює значне зниження їх забрудненості [3–5 та ін.]. Новим підходом у модифікуванні поверхні мембран є створення чутливих або сенсорних мембран, а саме: рН або термочутливих, що змінюють свої характеристики та властивості поверхні при зміні зовнішніх стимулів, таких як рН і температура [6–8]. А отже, проблема зниження впливу концентраційної поляризації і дотепер є актуальною.

© В. В. Коновалова, С. В. Горобець, Є. А. Полоз, А. Ф. Бурбан, 2014

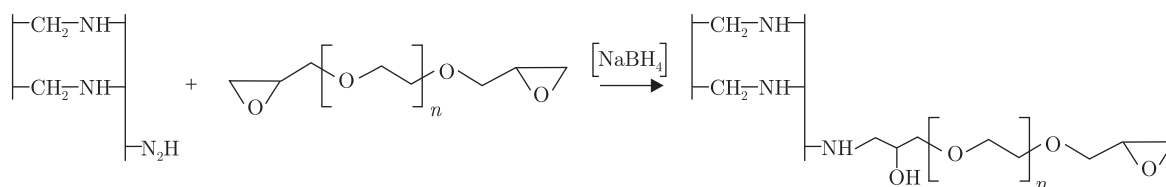
У даному повідомленні представлений радикально новий підхід до зниження концентраційної поляризації [9]. Мембрану модифікують шляхом прищеплення до поверхні мембрани полімерного спейсера та іммобілізації на ньому наночастинок магнетиту (Fe_3O_4). Очікується, що в наномасштабі рух наночастинок на полімерному ланцюзі в магнітному полі може привести до збільшення інтенсивності перемішування в примембранному шарі і відповідно до зменшення концентраційної поляризації.

В роботі використовували промислові целюлозні мембрани C030 ("Microdyn Nadir", Німеччина) з ММ 30000.

Модифікування мембран проводили в два етапи.

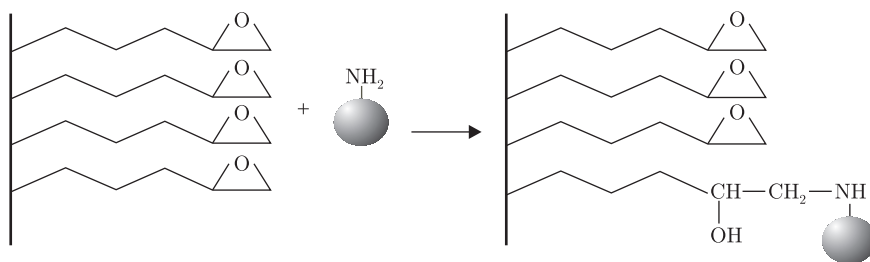
1 етап — функціоналізація поверхні мембран. Для утворення на поверхні мембран реакційних альдегідних груп їх окиснювали 0,1 моль/л NaIO_4 при 50°C 1 год. Після промивання дистильованою водою активовані мембрани витримували в 0,6%-му водному розчині поліетиленіміну (ПЕІ) впродовж 1 год. Аміногрупи ПЕІ утворюють з альдегідними групами мембрани основи Шиффа. Для відновлення основ Шиффа мембрани витримували в 0,1 моль/л NaBH_4 впродовж 30 хв.

2 етап — іммобілізація магнетиту. Прищеплення наночастинок магнетиту було проведено через проміжну стадію модифікації — іммобілізація проміжного спейсера — поліетилендигліцидилетеру (ПЕДГЕ), що з'єднує аміногрупи на поверхні мембрани (схема 1) та аміногрупи функціоналізованих наночастинок:

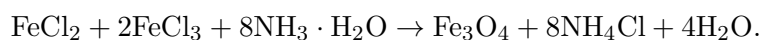


Модифіковані мембрани витримували в 0,1%-му ПЕДГЕ при 50°C впродовж 1 год з додаванням невеликої кількості відновника — NaBH_4 для збереження реакційно активних вільних гліцидильних груп [10].

Мембрани з прищепленим ПЕДГЕ поміщали в розчин функціоналізованих наночастинок магнетиту (схема 2) та витримували 20 год при кімнатній температурі:



Синтез наночастинок магнетиту. Для синтезу магнітних наночастинок використовували методику, описану в статті [11], згідно з якою солі Fe^{2+} , Fe^{3+} розчиняли в дистильованій воді у співвідношенні 2 : 1 відповідно. Суміш солей поміщали в 25%-й розчин аміаку до утворення зелено-чорної суміші та осаджували в магнітному полі. Стабілізатором слугувала перхлорна кислота.



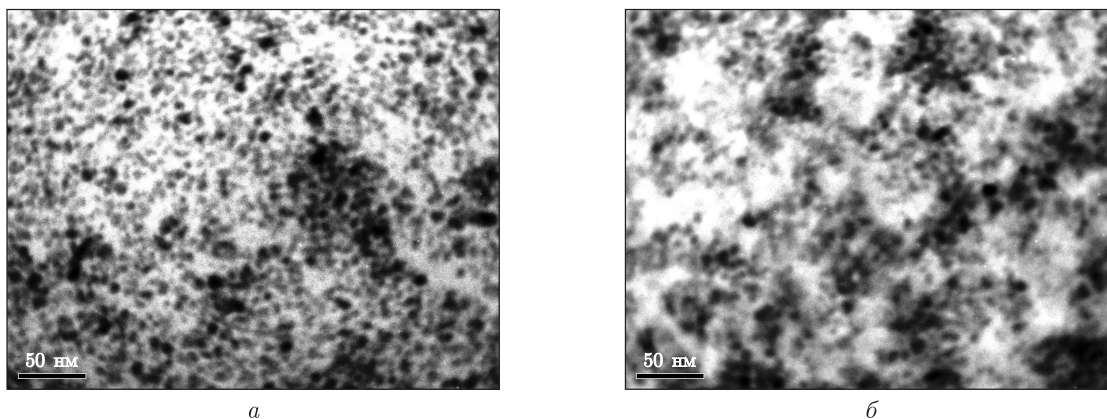


Рис. 1. TEM наночастинок Fe_3O_4 немодифікованих (а) та функціоналізованих ПЕІ (б)

Функціоналізація наночастинок магнетиту. Для іммобілізації на поверхні магнетиту функціональних аміногруп використовували ПЕІ з ММ 25000 (“Sigma”). До попередньо стабілізованих наночастинок магнетиту додавали 1%-й водний розчин ПЕІ у співвідношенні 4 : 3 та інтенсивно перемішували впродовж 30 хв.

Розмір синтезованих та функціоналізованих наночастинок магнетиту контролювали за допомогою трансмісійної мікроскопії. TEM фотографії отримували на електронному мікроскопі “JEOL JEM 1230”, прискорююча напруга 100 кВ.

Характеристика мембран. СЕМ мікроскопію використовували для підтвердження іммобілізації на поверхні мембран наночастинок магнетиту. Зображення були отримані на електронному мікроскопі “JSM 6700F”. На інкулюдовані зразки мембран наносили вуглецеве напилення.

Характеристики роздільних мембран вивчали на стандартній циліндричній комірці непроточного типу Amicon 8050 (“Millipore”, США). Внутрішній об’єм комірки становив 50 мл, площа робочої поверхні мембрани — $13,4 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$. Для зниження впливу концентраційної поляризації комірці була обладнана магнітною мішалкою. Швидкість обертання мішалки дорівнювала (250 ± 10) об/хв. Ультрафільтрацію поліетиленгліколю (ПЕГ) з ММ 35000 (“Fluka”) проводили при (293 ± 2) К. Робочий тиск у комірці задавали за допомогою стисненого азоту та змінювали від 50 до 400 кПа, а концентрацію ПЕГ — від 0,1 до 0,6 %.

Ультрафільтраційна комірці розміщена між двома сталевими соленоїдами (1 А), підключеними до змінного струму 24 В та частотою 50 Гц. Соленоїди розташовані на двох протилежних сторонах комірки на відстані 7 см, таким чином напрям магнітного поля був паралельний селективному шару мембрани. Частоту та інтенсивність магнітного поля не змінювали.

Результати та їх обговорення. Отримана суспензія стабілізованих наночастинок магнетиту має чорно-коричневе забарвлення, проявляє видимі магнітні властивості в присутності постійного магніту. Суспензія є стабільною не менше шести місяців. Розміри синтезованих частинок визначали за допомогою трансмісійної мікроскопії. Досліджувані наночастинки магнетиту є монодисперсними та мають розмір 10–12 нм (а на рис. 1). Після додавання до суспензії ПЕІ з метою функціоналізації поверхні наночастинок аміногрупами видимого коагулювання не спостерігалось. Функціоналізовані ПЕІ наночастинки Fe_3O_4 зберігають свої розміри в діапазоні від 10 до 12 нм, а також не утворюють видимих агрегатів (див. б на рис. 1).

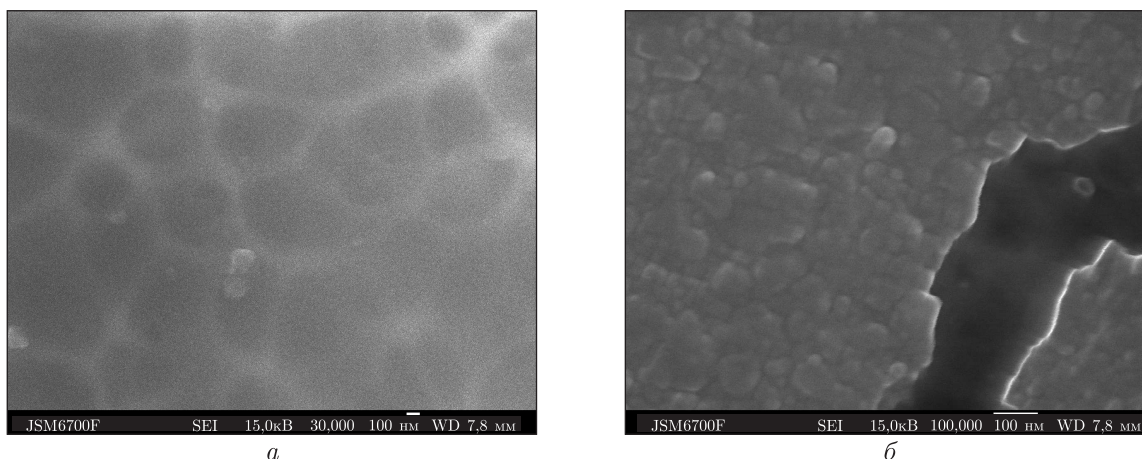


Рис. 2. СЕМ немодифікованої (а) та модифікованої (б) наночастинками Fe_3O_4 целюлозної мембрани

Для підтвердження іммобілізації наночастинок магнетиту на поверхні мембрани була проведена сканувальна електронна мікроскопія модифікованих та немодифікованих мембран. Електронні фотографії (рис. 2) поверхні вказаних мембран дуже різняться. Поверхня модифікованої мембрани вкрита шаром наночастинок гексагональної структури, притаманної оксиду заліза. На жаль, не можна точно сказати, що наночастинок розташовані окремо та однорідно вкривають поверхню мембрани. Однак потрібно зважати на те, що електронне зображення може дещо відрізнятися від дійсності в результаті багатостадійної підготовки досліджуваних зразків.

Ультрафільтрація ПЕГ. Зазвичай при ультрафільтрації потік розчинника через мембрану прямо пропорційний прикладеному гідростатичному тиску. Однак у випадку розчину ситуація змінюється: при підвищенні тиску потік спочатку збільшується, а при досягненні певного тиску продуктивність із ростом руйнівної сили не змінюється. Найбільший потік, що досягається за таких умов, називають максимальним потоком J_∞ . Згідно з рівнянням концентраційної поляризації, його величина прямо пропорційна логарифму концентрації розчиненої речовини:

$$J_\infty = k \ln \left(\frac{C_m}{C_b} \right) = k \ln C_m - k \ln C_b, \quad (1)$$

де k — коефіцієнт масопереносу; C_m — концентрація розчиненої речовини у примембранному шарі; C_b — концентрація вихідного розчину.

Першим етапом модифікування мембран було прищеплення полімерного спейсера ПЕІ для подальшого закріплення наночастинок. Транспортні властивості мембран з прищепленим ПЕІ досліджували в процесі ультрафільтрації ПЕГ з ММ 35000.

Залежність об'ємного потоку ПЕГ від прикладеного робочого тиску при різних концентраціях розчиненої речовини демонструє рис. 3. Як видно з наведених залежностей, об'ємний потік зростає зі збільшенням прикладеного тиску. При тисках понад 200 кПа об'ємний потік виходить на плато, що свідчить про утворення гелевого шару на поверхні мембрани за рахунок концентраційної поляризації. Зі збільшенням концентрації ПЕГ величина граничного об'ємного потоку зменшувалася.

При нанесенні на поверхню мембрани магнітно-активних наночастинок криві залежності об'ємного потоку від прикладеного тиску дещо змінюються (див. б на рис. 3). Так, при

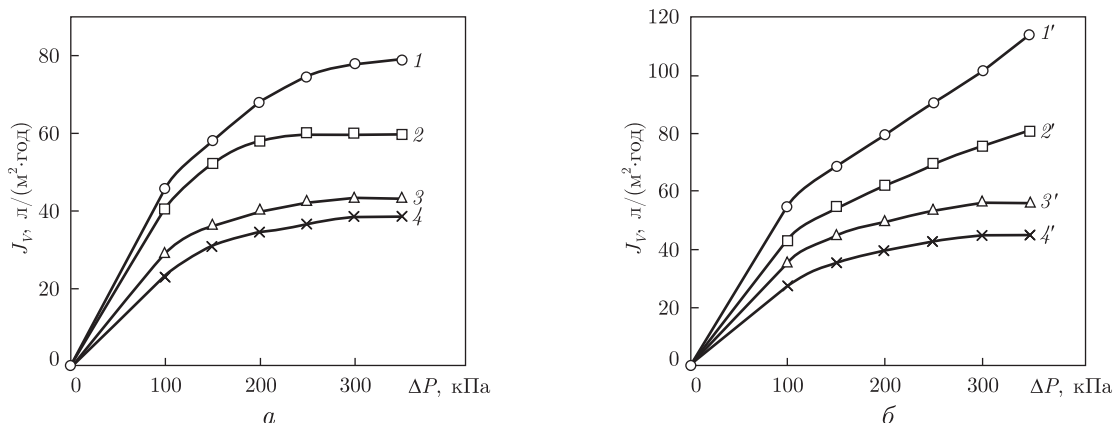


Рис. 3. Криві залежності об'ємного потоку (J_V) від прикладеного тиску (ΔP) для модифікованої мембрани з шаром ПЕГ без наночастинок магнетиту (а) та з наночастинками в постійному магнітному полі (б). Криві: 1, 1' – 0,1%; 2, 2' – 0,2%; 3, 3' – 0,4%; 4, 4' – 0,6%

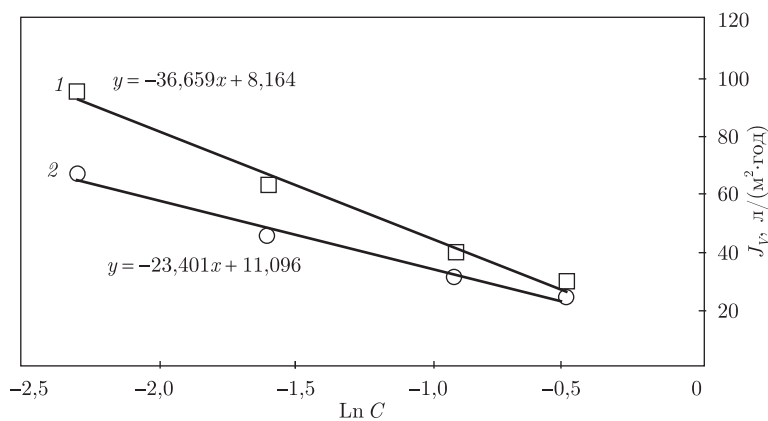


Рис. 4. Залежність максимального об'ємного потоку від логарифму концентрації ПЕГ для мембрани з магнітно-активними наночастинками у змінному (1) та постійному (2) магнітному полі

масовій концентрації ПЕГ 0,1% значення граничного об'ємного потоку при збільшенні тиску до 400 кПа не досягалося. Об'ємний потік при цьому збільшувався від 80 до 121 л/(м²·год) (на 50%) у порівнянні з мембраною без магнетиту. Подібна залежність спостерігалася і для концентрації 0,2%, а отже, за цих умов концентраційна поляризація на мембрані також не досягалася. Граничні значення об'ємного потоку досягались для концентрації 0,4 й 0,6% при тисках понад 300 кПа. Таким чином, модифікування поверхні мембрани магнітно-активними частинками значно покращує її транспортні характеристики навіть за умов постійного магнітного поля, що задається магнітною мішалкою. Ймовірно, такий ефект пояснюється рухом постійного магнітного поля, що спричинює рух наночастинок магнетиту в дифузійному шарі.

Для дослідження впливу змінного та постійного магнітного поля на транспортні властивості мембран з іммобілізованими наночастинками магнетиту ми визначали коефіцієнт масопереносу через мембрану κ .

При прикладенні зовнішнього змінного магнітного поля коефіцієнт масопереносу збільшувався в 1,6 раза. Коефіцієнт масопереносу є відношенням коефіцієнта дифузії до товщи-

ни примембранного шару. Оскільки ультрафільтрацію ПЕГ проводили при однакових концентраціях, коефіцієнт дифузії не змінювався. Отже, зростання коефіцієнта масопереносу визначається зменшенням товщини примембранного шару, яка в свою чергу залежить від інтенсивності турбулізації потоку над мембраною. Змінне та постійне магнітне поле викликає більш інтенсивний рух наночастинок магнетиту в примембранному шарі, що зумовлює значне зростання коефіцієнта масопереносу та зниження ефекту концентраційної поляризації.

Таким чином, з метою зменшення ефекту концентраційної поляризації було розроблено ультрафільтраційні магнітно-активні мембрани. Для цього поверхня промислових целюлозних мембран була активована для прищеплення полімерного спейсера та подальшою іммобілізацією наночастинок магнетиту Fe_3O_4 . Рух наночастинок магнетиту, закріплених на полімерному ланцюзі в змінному магнітному полі, викликає турбулізацію розчинника в дифузійному шарі, що зумовлює збільшення коефіцієнта масопереносу через мембрану.

1. Baker R. W. Membrane technology and applications. – Chichester: Wiley, 2004. – 545 p.
2. Wagner E. M., Sagle A. C., Sharmab M. M. Surface modification of commercial polyamide desalination membranes using poly(ethylene glycol) diglycidyl ether to enhance membrane fouling resistance // J. Membrane Sci. – 2011. – **367**. – P. 273–287.
3. Louie J. S., Pinnau I., Ciobanu I. et al. Effects of polyether-polyamide block copolymer coating on performance and fouling of reverse osmosis membranes // Ibid. – 2006. – **280**. – P. 762–770.
4. Li Q., Bi Q., Lin H. et al. A novel ultrafiltration (UF) membrane with controllable selectivity for protein separation // Ibid. – 2013. – **427**. – P. 155–167.
5. Босак В. З., Вакулук П. В., Бурбан А. Ф. та ін. Отримання заряджених полісульфонових ультрафільтраційних мембран та вивчення їх властивостей // Доп. НАН України. – 2007. – № 2. – С. 127–132.
6. Khayeta M., Abu Semanb M. N., Hilal N. Response surface modeling and optimization of composite nanofiltration modified membranes // J. Membrane Sci. – 2010. – **349**. – P. 113–122.
7. Zhao X., Su Y., Chen W. et al. pH-responsive and fouling-release properties of PES ultrafiltration membranes modified by multi-functional block-like copolymers // Ibid. – 2001. – **382**. – P. 222–230.
8. Побігай Г. А., Коновалова В. В., Самченко Ю. М. та ін. Термочутливі полімерні мембрани // Наук. зап. НАУКМА. – 2012. – **131**. – С. 12–18.
9. Himstedt H., Yang Q., Prasad Dasi L. et al. Magnetically activated micromixers for separation membranes // Langmuir. – 2011. – **27**. – P. 5574–5581.
10. Huang D., Peng Z., Hu Z. A new consolidation system for aged silk fabrics: Effect of reactive epoxide-ethylene glycol diglycidyl ether // React. & Funct. Polym. – 2013. – **73**. – P. 168–174.
11. Massart R. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media // IEEE Transact. Magnet. – 1981. – **17**, No 2. – P. 1247–1248.

Національний університет “Кієво-Могилянська академія”
НТУ України “Київський політехнічний інститут”

Надійшло до редакції 18.10.2013

В. В. Коновалова, С. В. Горобец, Е. А. Полоз, А. Ф. Бурбан

Магнітно-активні ультрафільтраційні мембрани на основі целюлози

Разработаны ультрафильтрационные магнитно-активные мембраны с целью уменьшения эффекта концентрационной поляризации. Для этого поверхность промышленных целлюлозных мембран была активирована для прививки полимерного спейсера с дальнейшей иммобилизацией наночастиц магнетита Fe_3O_4 . Подвижность наночастиц магнетита, привитых к полимерной цепочке в переменном магнитном поле, вызывает турбулизацию растворителя в диффузионном шаре, что и приводит к увеличению коэффициента массопереноса через мембрану.

V. V. Konovalova, S. V. Gorobets, E. A. Poloz, A. F. Burban

Magnetically active ultrafiltration membranes based on cellulose

Magnetically active ultrafiltration membranes are developed to reduce the concentration polarization effect. For this purpose, the surface of industrial cellulose membranes are activated for the polymer spacer grafting and the following immobilization of Fe₃O₄ nanoparticles. Movement of magnetite nanoparticles attached to the polymer chain in an alternating magnetic field causes the turbulence of a solvent in the diffusion layer, which leads to an increase of the mass transfer coefficient through a membrane.