
Нанофильтрация водно-этанольных сред с модельным красителем через нанопористые мембраны на основе ПТМСП

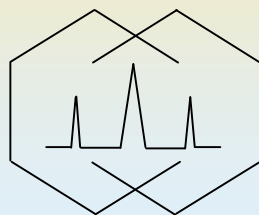
А.В.Волков¹, С.Е.Царьков¹, А.А.Юшкин^{1,2}, В.С.Хотимский¹

¹Институт нефтехимического синтеза им.А.В.Топчиева РАН

www.ips.ac.ru
www.polymem.ru

²Московский инженерно-физический институт (государственный университет)

www.mephi.ru



«Ионный перенос в органических и неорганических мембранах», май 2008

Мотивация

Некоторые перспективные области применения нанопористых мембранных материалов:

➤ **Разделение жидких сред**

Пример: Нанофильтрация органических сред (НФОС)

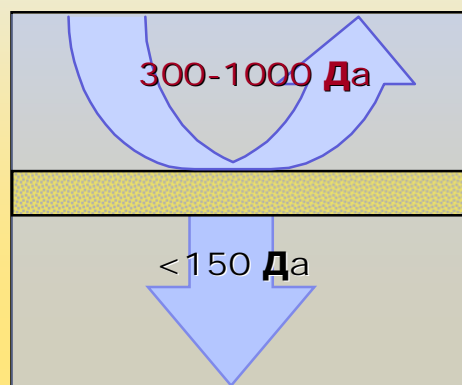
➤ **Газо-жидкостные мембранные контакторы для газоразделения**

Пример: Мембранная газовая абсорбция при повышенных давлениях (МГА)



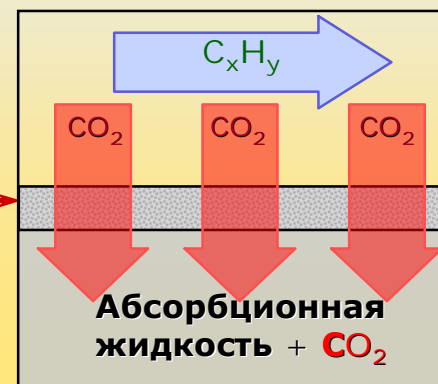
Нанопористые полимерные мембраны

Наночелтальтрация органических сред



- Устойчивость в органических средах
- Удерживание целевого компонента
- Высокие значения потоков жидкости

Мембранная газовая абсорбция при высоких давлениях



- Устойчивость к абсорбционной жидкости
- Высокая проницаемость CO₂
- Отсутствие протекания жидкости

Области применения:

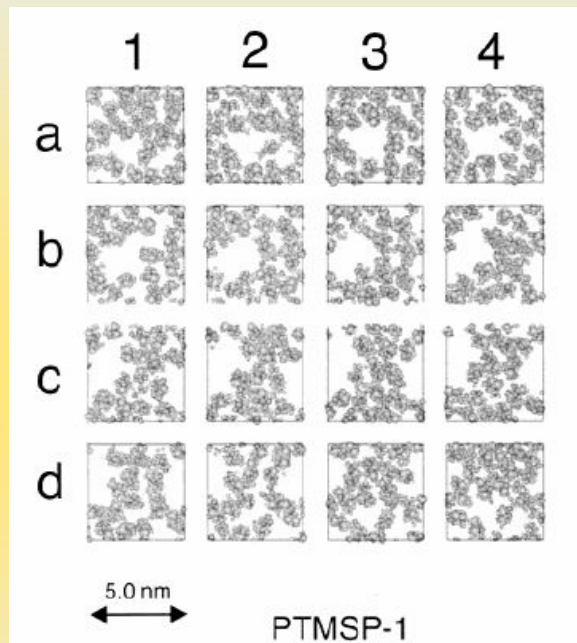
- Нефтехимическая промышленность
- Пищевая промышленность (производство растительного масла)
- Выделение гомогенных катализаторов

- Химическая промышленность (давление до 50 атм.)
- Очистка природного газа от кислых газов (удаление H₂S, CO₂)

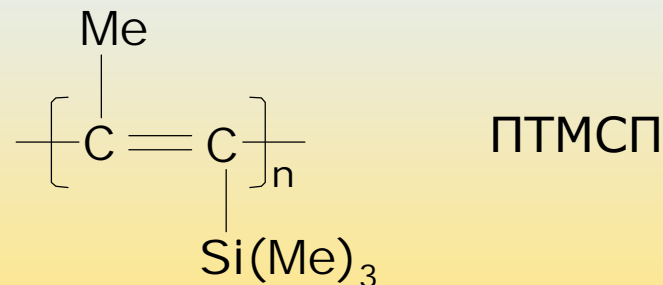


Нанопристый полимер для НФОС и МГА: поли(1-триметилсилил-1-пропин) (ПТМСП)

Визуализация свободного
объема ПТМСП



Hofmann D. et al. *Macromolecules*.
35 (2002) 2129 -2140



- высокая доля неотрелаксированного свободного объема (20-26%)
- свободный объем представляет собой взаимно сообщающуюся сеть нанопустот (размер ~1 нм)
- хорошие механические и пленкообразующие свойства
- стабильность в растворителях класса спирты и кетоны

Наночелчтрация органических сред

А.В.Волков, В.С.Хотимский, В.В.Паращук,
Д.Стаматилис, М.Веслинг, В.В.Волков,
Н.А.Платэ. патент РФ №2297975 от
27.04.2007



Мембранная газовая абсорбция

P.H.M.Feron, V.V.Volkov, V.S.Khotimsky,
V.V.Teplyakov. PCT/NL2005/000465 (2005)



Цель работы

Изучение течения смачивающих/несмачивающих жидкостей через мембраны на основе гидрофобного нанопористого полимера



Объекты исследования

Гидрофобный нанопористый полимер:

- **Сплошные пленки ПТМСП (28-34 мкм)**

$M_w = 1.600.000$ г/моль

$M_n = 550.000$ г/моль

Кат.: $TaCl_5/Al(i-Bu)_3$

Смачивающие/несмачивающие бинарные смеси:

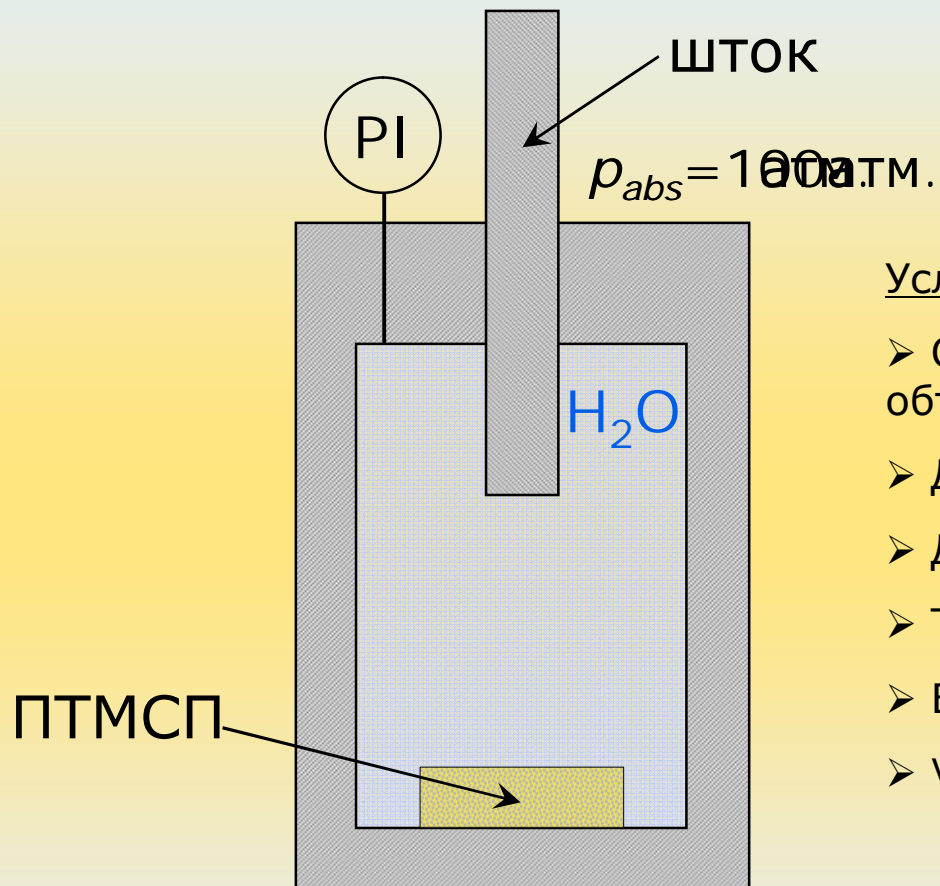
- **Вода – несмачивающая жидкость для ПТМСП**
- **Этанол – смачивающая жидкость для ПТМСП**
- **Вода и этанол смешиваются во всем диапазоне концентраций**

Модельный краситель:

- **Remazol Brilliant Blue R (М.М. = 626 Да, С = 10 мг/л)**



Граничное условие: вдавливание воды



Условия проведения эксперимента:

- Сплошные ПТМСП-мембраны: суммарный объем свободного объема 1 см^3
- Дистиллированная вода ($V = 100 \text{ см}^3$)
- Давление: $\sim 100 \text{ атм.}$
- Температура: 20°C
- Время выдержки при 100 атм. : 1 час
- $V_{\text{ячека}} = \text{Const}$, $p_{\text{ячейка}} = f(t)$

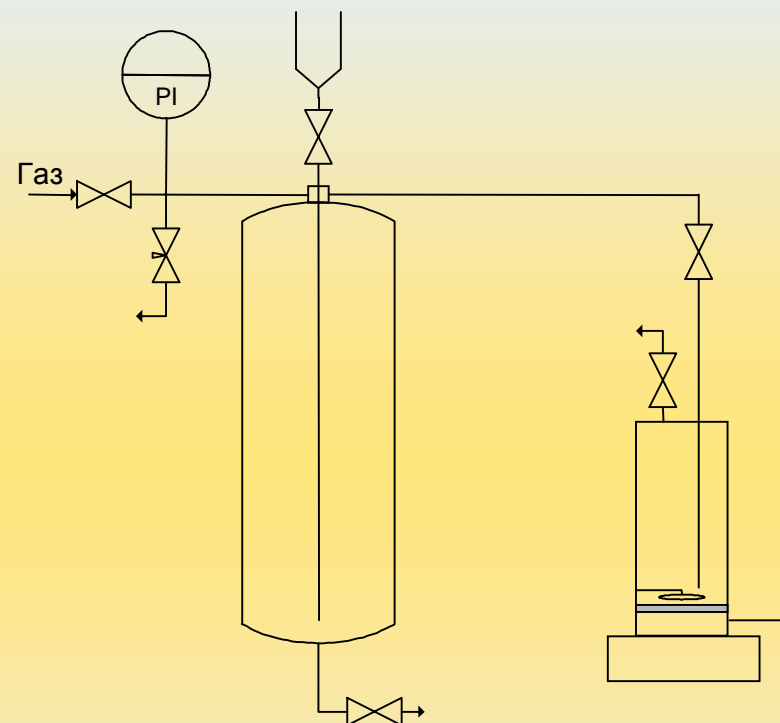
Отсутствует вдавливание воды в нанопористую структуру ПТМСП при давлении 100 атм. !



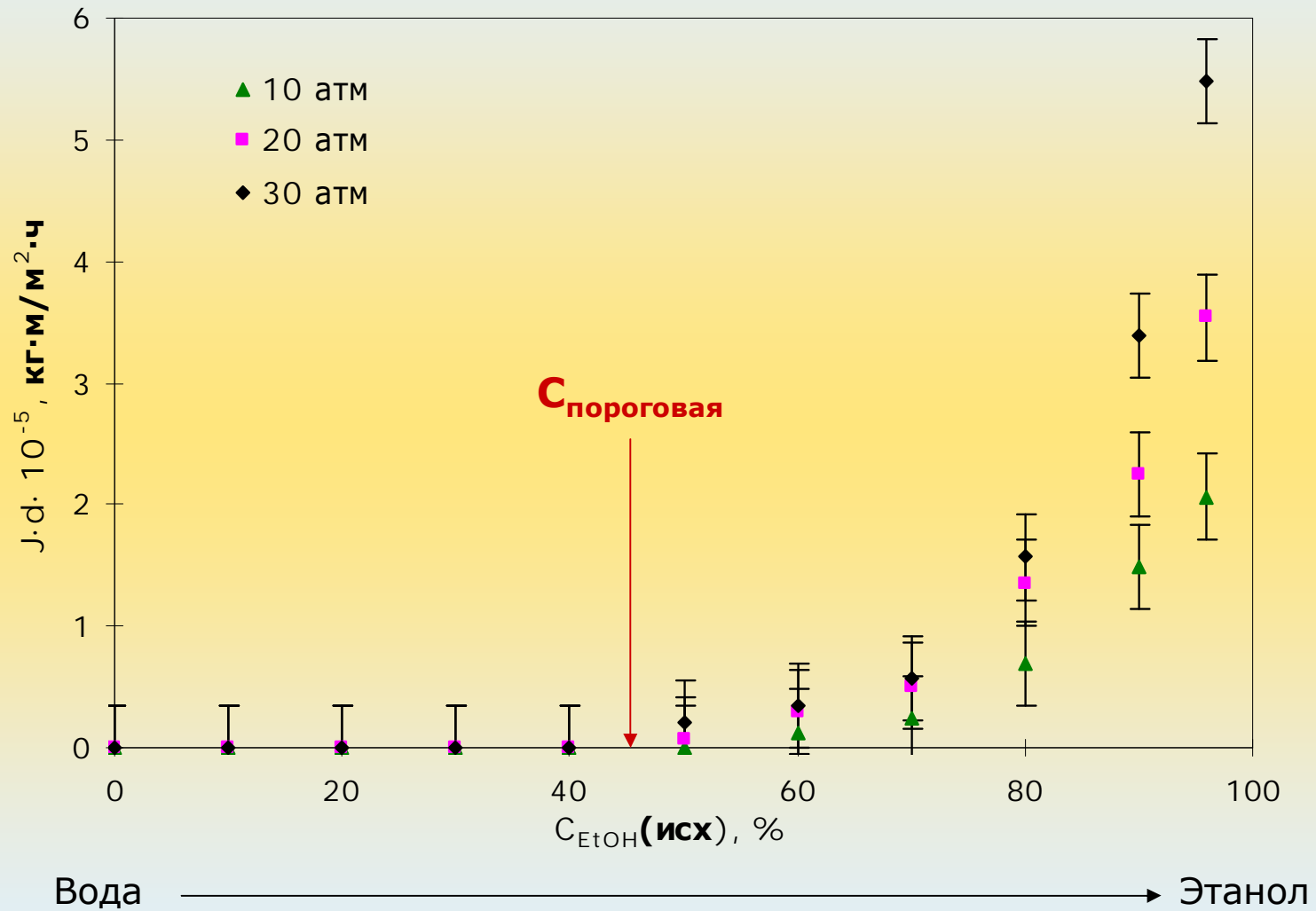
Установка по продавливанию жидкостей

Условия проведения эксперимента:

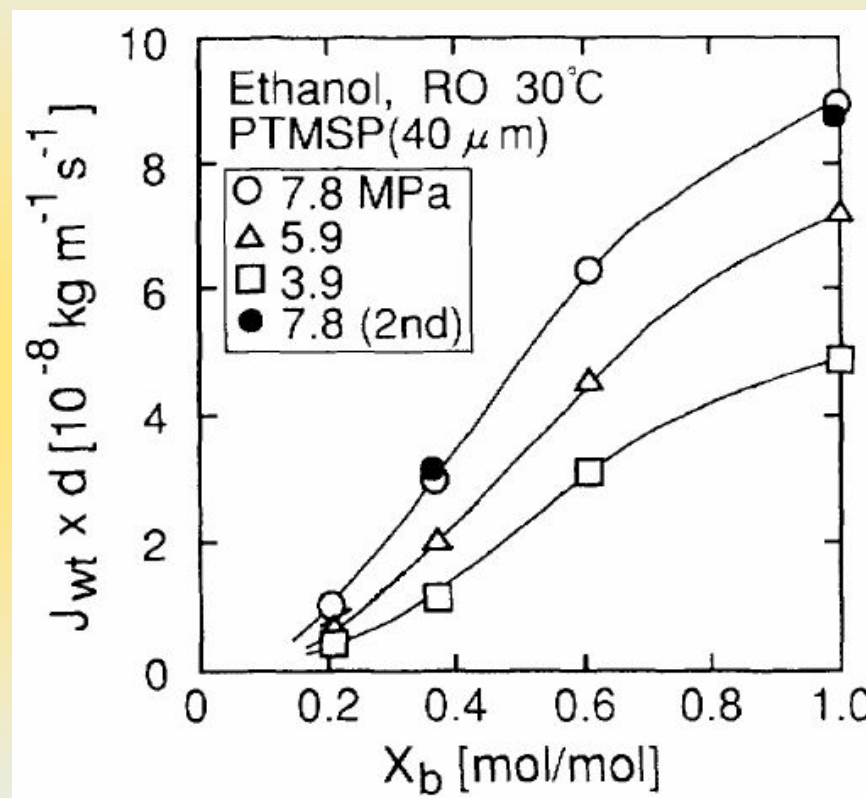
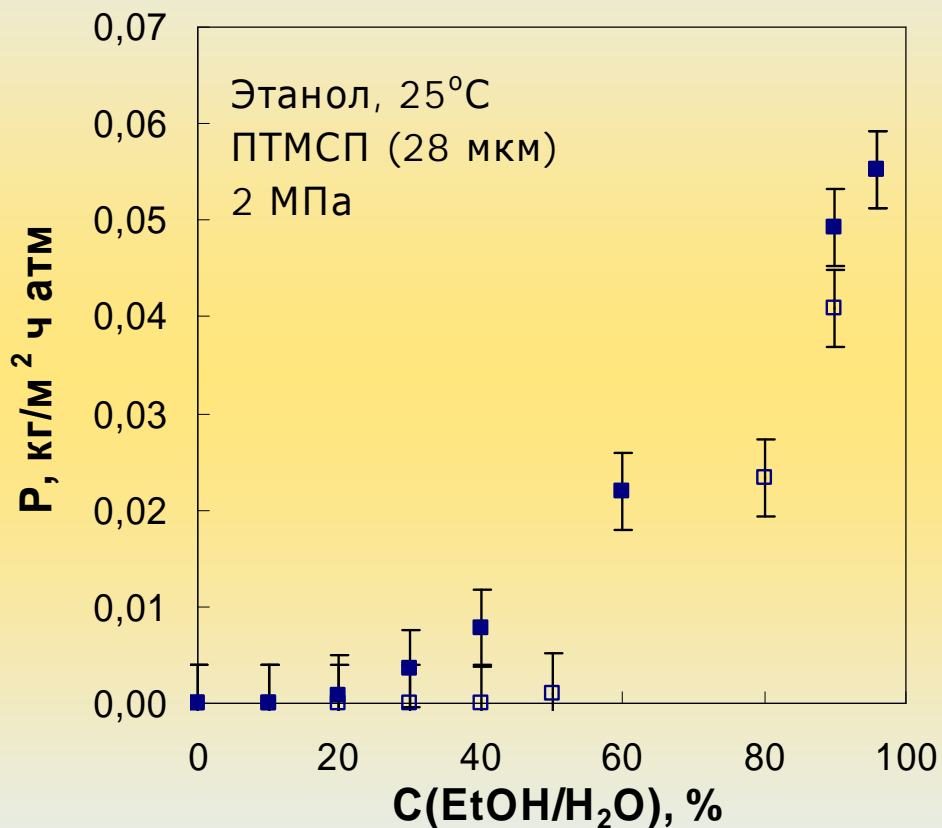
- Рабочее давление: до 35 атм.
- Температура: комнатная
- Рабочая площадь: $3,32 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$
- Поток определялся объемным методом
- Состав исходной смеси и пермеата контролировался рефрактометрическим методом
- Концентрация красителя определялась спектрофотометрическим методом



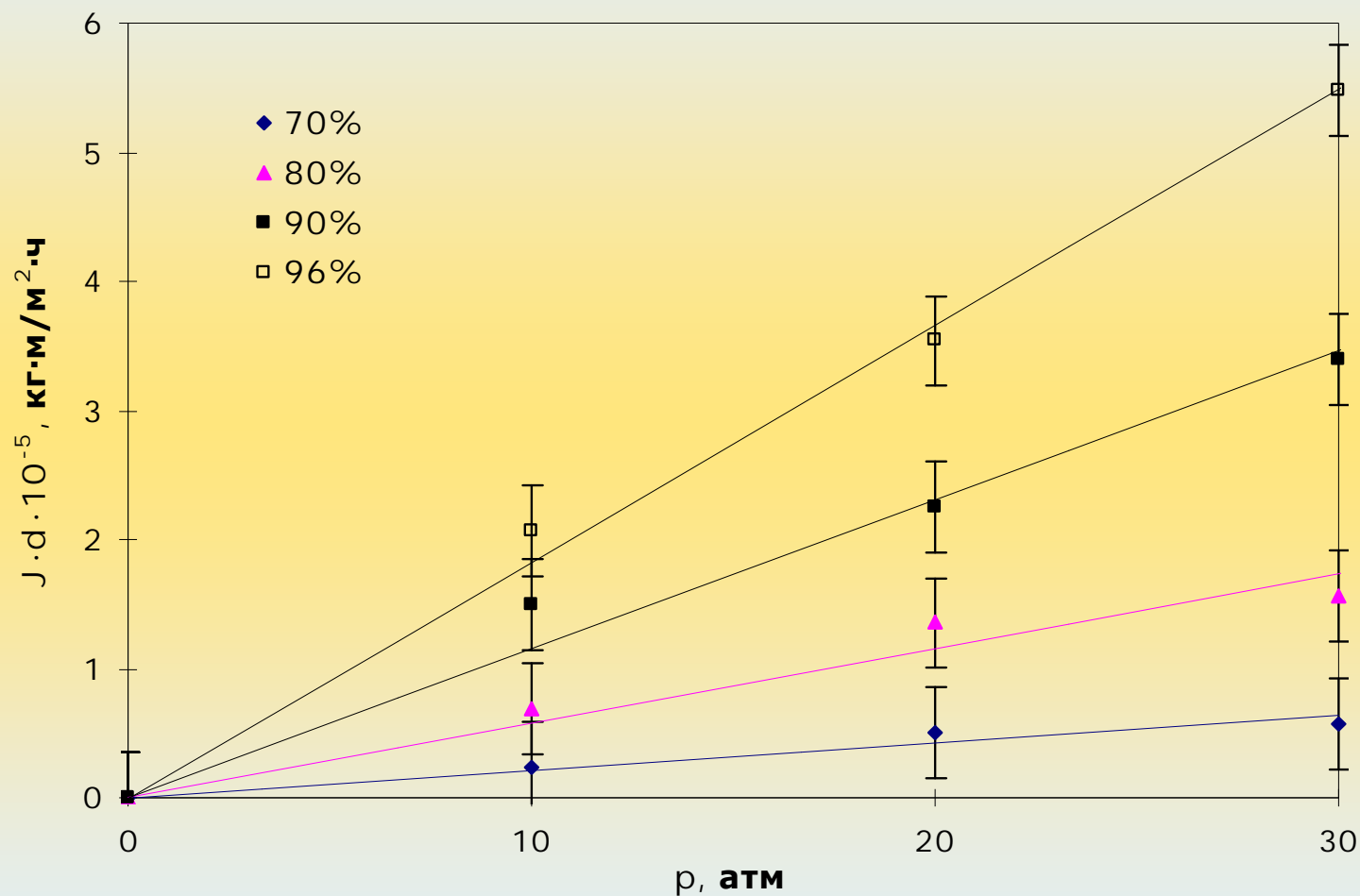
Зависимость течения водно-этанольных смесей через ПТМСП от состава исходной смеси



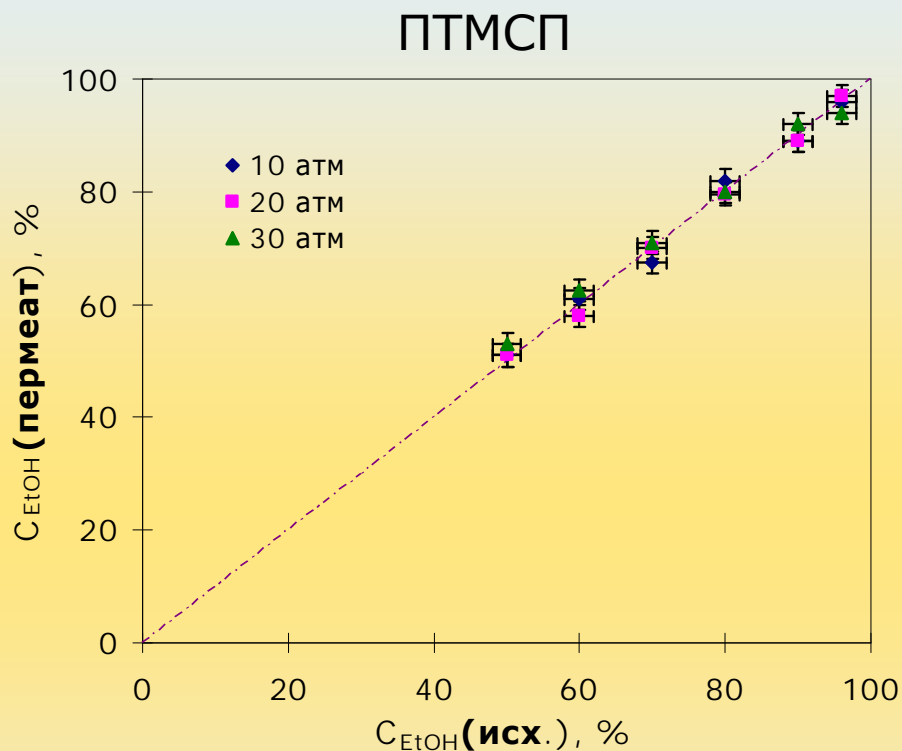
Течения водно-этанольных смесей через ПТМСП: эффект гистерезиса



Течение водно-этанольных смесей через ПТМСП в зависимости от приложенного давления

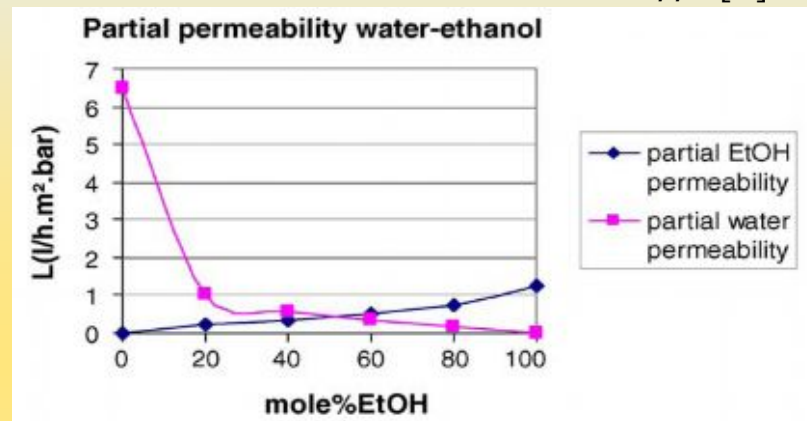


Состав пермеата и исходной смеси

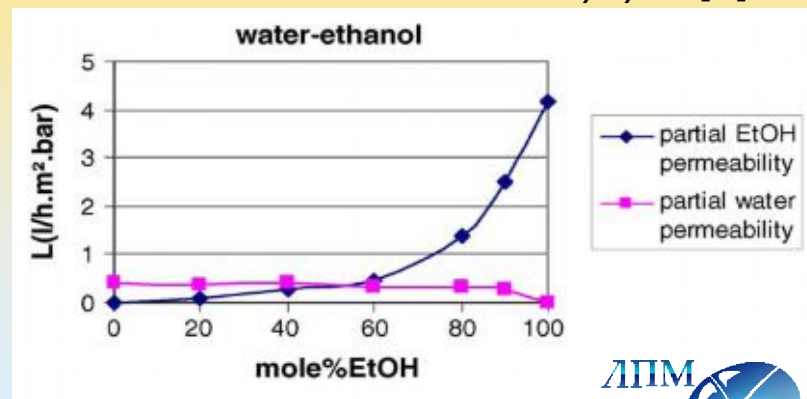


Состав бинарной смеси практически не изменяется при течении через ПТМСП!

Desal-5-DK
гидрофильная НФ мембрана
композиц. типа на основе полиамида [1]

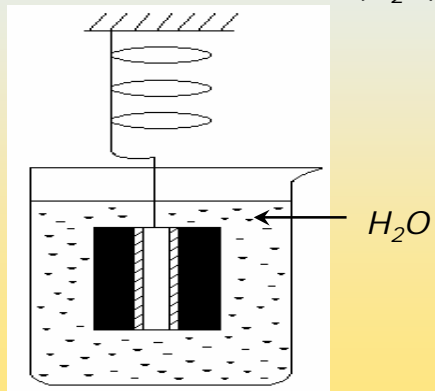


MPF-50
гидрофобная НФ мембрана композиц. типа
на основе силиконового каучука [1]



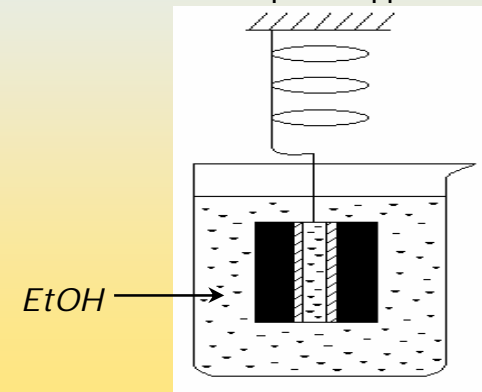
Зависимость плотности ПТМСП от концентрации этанола в бинарной смеси

Несмачивающая жидкость (H_2O)

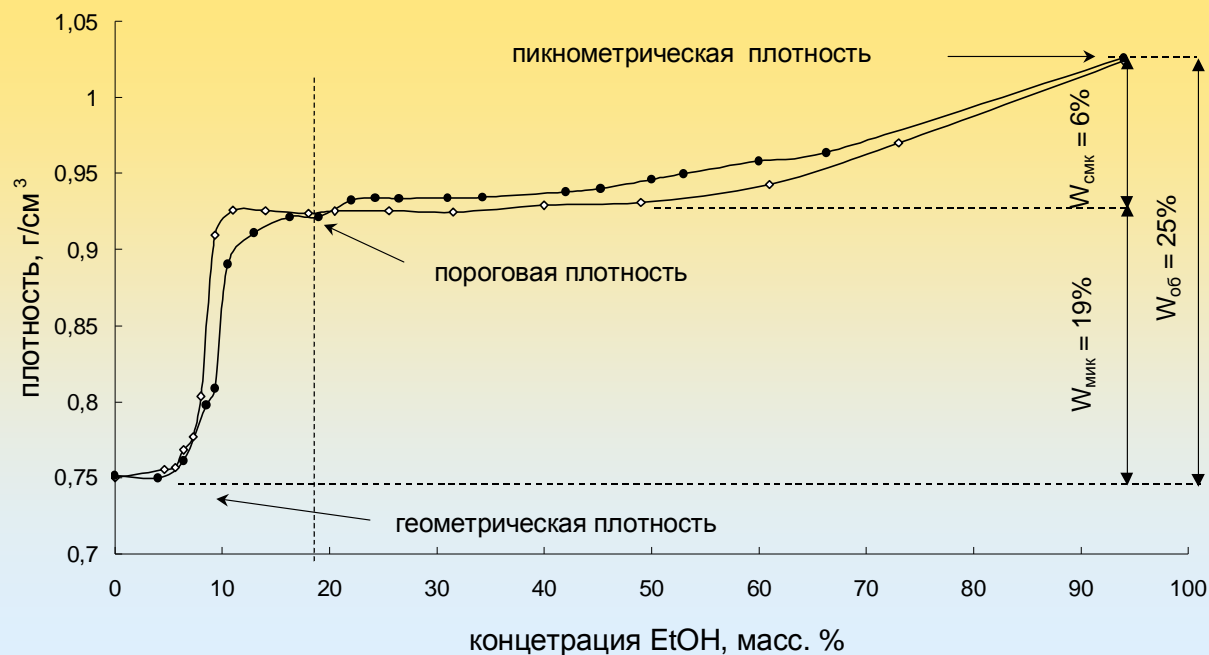


$$\rho_{\text{ПТМСП}} = 0,75 \text{ г/см}^3$$

Смачивающая жидкость ($EtOH$)



$$\rho_{\text{ПТМСП}} = 1,00 \text{ г/см}^3$$



Наночильтрационные и сорбционные характеристики ПТМСП-мембран

| Доля этанола в исх. смеси, %масс. | Сорбция | Наночильтрация (при 20 атм.) | |
|---|---------------------------------------|---|-----------------------------|
| | Объемная доля жидкости в мембране* | Проницаемость, 10^{-8} кг·м/м ² ·ч ·атм | Удерживание красителя, % |
| 0 | 0 | 0 | - |
| 20 | 0,06 | 0 | - |
| 30 | 0,13 | 0 | - |
| 40 | 0,16 | 0 | - |
| 50 | 0,20 | 3±2 | Не измерялось |
| 60 | 0,22 | 11±4 | Не измерялось |
| 70 | 0,25 | 21±4 | 96±2% |
| 80 | 0,27 | 57±12 | 97±2% |
| 90 | 0,27 | 113±14 | 99±2% |
| 96 | 0,27 | 180±20 | 98±2% |

* - литературные данные



Выводы

1. Показано, что течение жидкостей через гидрофобную нанопористую ПТМСП-мембрану наблюдается при содержании этанола (смачивающий компонент) в смеси 50% и выше. При этом объёмная доля жидкой фазы в мембране составляет 0,20-0,27. При объёмной доле жидкой фазы в мембране менее 0,16 течение жидкости через мембрану отсутствует.
2. Показано, что в исследуемом диапазоне давлений состав водно-этанольной смеси не изменяется при течении через ПТМСП-мембраны.
3. Удерживание модельного красителя (Remazol brilliant blue R) ПТМСП-мембраной при давлении 20 атм. составляет более 95% во всем диапазоне изученных концентраций (70–96%).



Спасибо за внимание!

А.В.Волков выражает благодарность Фонду содействия отечественной науке

