

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный университет»
Институт химии

А. В. Пенькова, А. И. Кузьмина, М. Е. Дмитренко,
С. С. Ермаков

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
«МЕМБРАННЫЕ НАНОКОМПОЗИТНЫЕ
МАТЕРИАЛЫ»

*Учебно-методическое пособие для обучающихся
химических и смежных специальностей*

Санкт-Петербург
2023

УДК 543.054+66.081.6–278+66.081+66.081.63+66.081.6–278

ББК 24.46+35.113+35.71+24.7

П25

*Рекомендовано к публикации
учебно-методической комиссией по УГСН 04.00.00 Химия
Санкт-Петербургского государственного университета*

Рецензенты:

д-р хим. наук, профессор (ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский государственный
университет, Санкт-Петербург)

К. Н. Семенов;

канд. хим. наук, ст. науч. сотр. (Институт нефтехимического синтеза им.
А. В. Топчиева Российской академии наук, Москва)

А. А. Юшкин

Пенькова А. В., Кузьмина А. И., Дмитренко М. Е., Ермаков С. С.

П25

Лабораторный практикум «Мембранные нанокompозитные материалы». Учебно-методическое пособие для обучающихся химических и смежных специальностей / А. В. Пенькова, А. И. Кузьмина, М. Е. Дмитренко, С. С. Ермаков — СПб.: Издательство ВВМ, 2023. — 36 с.

ISBN 978-5-9651-1518-1

Учебно-методическое пособие содержит методические указания по выполнению лабораторных работ, включенных в практикум «Мембранные нанокompозитные материалы», правила работы обучающихся в практикуме, а также список рекомендованной литературы. Учебно-методическое пособие предназначено для обучающихся химических и смежных специальностей.

УДК 543.054+66.081.6–278+66.081+66.081.63+66.081.6–278

ББК 24.46+35.113+35.71+24.7

ISBN 978-5-9651-1518-1

© Санкт-Петербургский государственный университет, 2023

© Авторы, 2023

Содержание

ВВЕДЕНИЕ	4
ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	6
Определение мембран и мембранных процессов	6
Первапорация	12
Ультрафильтрация	17
ПРАВИЛА РАБОТЫ ОБУЧАЮЩИХСЯ В ПРАКТИКУМЕ «МЕМБРАННЫЕ НАНОКОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ»	22
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	23
Лабораторная работа №1 ОСНОВЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ НЕПОРИСТЫХ И ПОРИСТЫХ МЕМБРАН	23
Лабораторная работа №2 ИЗУЧЕНИЕ РАЗДЕЛЕНИЯ ЖИДКИХ СМЕСЕЙ НА КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАНАХ С РАЗЛИЧНЫМ СЕЛЕКТИВНЫМ СЛОЕМ В ПРОЦЕССЕ ПЕРВАПОРАЦИИ	25
Лабораторная работа №3 ИЗУЧЕНИЕ ТРАНСПОРТА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ С ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИЕЙ ЧЕРЕЗ НЕПОРИСТЫЕ МЕМБРАНЫ	28
Лабораторная работа №4 ИЗУЧЕНИЕ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ ПОРИСТЫХ МЕМБРАН ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ В ПРОЦЕССЕ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ	31
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	35

ВВЕДЕНИЕ

Практикум "Мембранные нанокompозитные материалы" выполняется магистрантами 1 курса направления "Химия". Перед выполнением работ практикума обучающиеся отвечают на теоретические вопросы коллоквиума. Они связаны с необходимыми знаниями в области полимерной химии, мембранных процессов и типов мембран. Вопросы основываются на курсах лекций "Мембранные нанокompозитные материалы", "Нанокompозитные полимерные материалы для мембранной технологии (на английском языке)", "Термодинамика растворов полимеров, мембран и гелей". Цель коллоквиума - определение степени теоретической и экспериментальной подготовки обучающихся к занятиям в практикуме. Предлагаемый список основной и дополнительной литературы достаточен для подготовки коллоквиума, однако не является обязательным.

На вступительном занятии обучающиеся обязательно проходят инструктаж по технике безопасности и усваивают правила работы в помещениях практикума.

Включенные в программу практикума работы представляют собой достаточно большие экспериментальные исследования. Продолжительность работ может превышать время, выделяемое расписанием занятий обучающихся, поэтому некоторые из них требуют выполнения в течение двух и более учебных дней.

Перед началом работ обучающиеся знакомятся с содержанием лабораторных работ, а также руководствуются разъяснениями преподавателя. В задачу обучающегося входят подготовка посуды, приготовление растворов или образцов, сбор установок и градуировка приборов. Таким образом, обучающийся получает возможность выполнить самостоятельно не только основные, но и вспомогательные операции эксперимента. При этом совершенствуются навыки традиционной работы в химической лаборатории, такие, как обращение с химическим стеклом, термостатами, ультрафильтрационной установкой и измерительными приборами. К

окончанию практикума обучающиеся должны не только получить необходимые численные данные по результатам проведенных экспериментов и уметь их интерпретировать на основе полученных теоретических знаний, но и свободно владеть всей использованной в работах лабораторной техникой.

Ряд работ в силу их трудоемкости и продолжительности может быть выполнен группой из двух или большего количества обучающихся. Это касается приготовления серий растворов, контроля продолжительных опытов и проведения аналитических измерений.

В пособии изложены работы «Основы приготовления непористых и пористых мембран», «Изучение разделения жидких смесей на композиционных мембранах с различным селективным слоем в процессе первапорации», «Изучение транспортных свойств пористых мембран из различных полимеров в процессе ультрафильтрации». Данные работы посвящены изучению различных типов полимерных мембран. Обучающиеся учатся готовить непористые (диффузионные), композиционные и пористые (ультрафильтрационные) мембраны. Изучают влияние природы селективного слоя и пористой полимерной подложки. Изучают основные характеристики пористых и непористых мембран.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Определение мембран и мембранных процессов

Прежде всего, необходимо дать определение мембраны. В наше время существует множество таких определений, но наиболее общим и конкретным является следующее: «Мембрана – это фаза или группа фаз, которые разделяют две различные фазы, отличающиеся физически и/или химически от фаз мембраны; при этом мембрана обладает свойствами, позволяющими ей под действием приложенного силового поля управлять процессами массопереноса между разделяемыми фазами» [Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М.: Мир. 1999. С. 513].

Мембраны классифицируют по следующему принципу [Москивн Л.Н. Аналитическая химия. В 3 томах. Том 2. Методы разделения веществ и гибридные методы анализа. М.: Academia. 2008 С. 304]:

I. Твердофазные (инертные, реакционные, стеклянные, керамические, металлические, полимерные, диафрагменного типа, полые волокна, сплошные и пористые (с регулярными порами, микропористые, макропористые, с нерегулярными порами));

II. Жидкие (биологические, экстракционные, эмульсионные, импрегнированные, пластифицированные, свободнофазные).

Так же существует другая классификация мембран, в которой мембраны делятся на два больших класса, сильно различающихся по механизму действия и материалу мембран:

I. Биологические (клеточные);

II. Синтетические (в основном, полимерные).

Синтетические мембраны также можно разделить по ряду признаков.

В зависимости от *процесса разделения*, для которого предназначена мембран (т.е. какие фазы она разделяет) можно выделить три группы:

1) жидкофазные (микрофльтрация (МФ), ультрафльтрация (УФ), нанофльтрация (НФ), обратный осмос, электродиализ);

2) газозфазные (газоразделение);

3) фазоинверсионные (первапорация, мембранная дистилляция).

Материалом мембран могут быть:

- Полимеры растительного происхождения (альгинат натрия, целлюлоза и продукты ее модификации и переработки);
- Полимеры синтетические;
- Неорганические материалы (силикатные стекла; керамические материалы – оксиды, карбиды, нитриды и другие соединения металлов);
- Металлы (чистые и сплавы);
- Комбинированные материалы (полимер-полимер, керамика-графит, керамика-металл и т.д).

В зависимости от *структуры* (Рис. 1) мембраны делятся на:

1. СИММЕТРИЧНЫЕ:

- а) Гомогенная (плотная);
- б) Пористая с цилиндрическими порами;
- в) Пористая с губчатыми порами.

2. АСИММЕТРИЧНЫЕ:

- а) Пористая с плотным поверхностным слоем;
- б) Пористая с порами в поверхностном слое.

3. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МЕМБРАНЫ, содержащие два или более слоев из разных полимеров. Как правило, один из них плотный, а другой пористый.

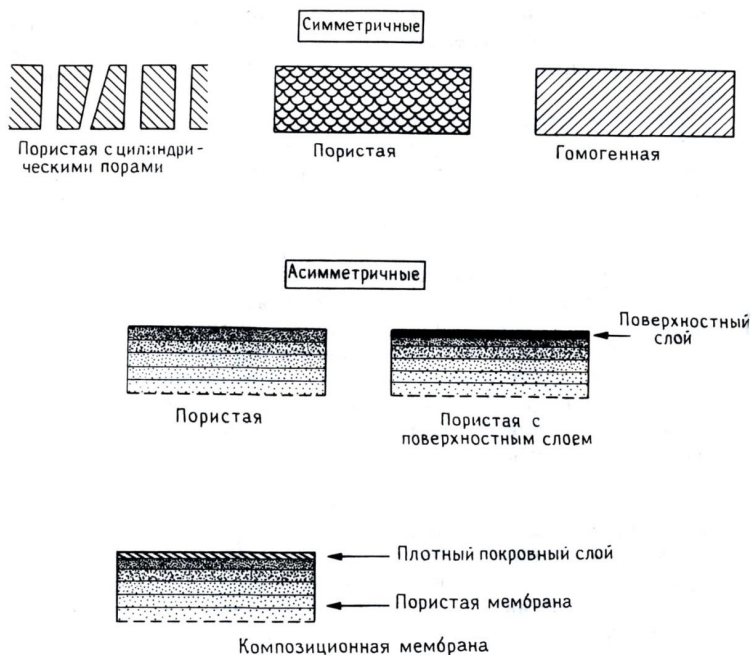


Рис. 1. Схема различных мембран в разрезе [Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М.: Мир. 1999. С. 513].

Гомогенные – это плотные или монолитные мембраны, в которых отсутствуют поры постоянных размеров, а проницаемость обеспечивается системой “дырок” флуктуационной природы. Для этих мембран характерна диффузионная проницаемость при низкой производительности из-за относительно большой толщины, которая требуется для сохранения механической прочности и бездефектности пленок. Гомогенные мембраны являются симметричными или изотропными.

Для улучшения производительности Лоеб с сотрудниками [Loeb S., Sourirajan S., Adv. Chem.Ser., 38 (1962) 514] разработал *асимметричные мембраны*, которые характеризуются анизотропной структурой по толщине и состоят из тонкого полупроницаемого слоя и пористой подложки. Тонкий

полупроницаемый слой может иметь поры в случае фильтрационных мембран (УФ, МФ и т.п.) или быть непористым плотным в случае диффузионных мембран (газоразделение, первапорация и т.п.) Как правило, асимметричные мембраны изготавливают из одного полимера, формирование слоя и подложки происходит одновременно. Обычно плотный слой определяет газоразделительные свойства мембраны, а пористая ее часть выполняет роль несущей подложки. В связи с этим стремятся иметь максимально тонкий и бездефектный плотный слой. Достаточно быстро проявились недостатки асимметричных мембран: трудность получения бездефектного плотного слоя либо образование слишком толстого плотного слоя.

Эти трудности можно преодолеть лишь в *композитных (композиционных) мембранах*. Композитные мембраны состоят из тонкого слоя, сформованного на пористой подложке. Основная роль пористой подложки заключается в механической поддержке поверхностного слоя и в защите его от повреждений. Подложка должна обладать низким сопротивлением потоку пенетранта (низкомолекулярное вещество, диффундирующее через полимерную мембрану), поэтому она должна содержать значительный пустой объём (10-80%), свободный от материала пористой мембраны. Предпочтительно, чтобы пустой объём составлял до 90%.

При формировании *поверхностного слоя* композитной мембраны материал этого слоя должен быть жидкостью, раствором или суспензией, которые смачивают поверхность подложки, чтобы обеспечить адгезию к материалу пористой подложки и облегчить контакт с подложкой.

Требования, предъявляемые к мембранам:

- высокая задерживающая способность (селективность);
- высокая производительность;
- механическая прочность;
- химическая стойкость (к гидролизу, агрессивным средам);
- биологическая стойкость (к микроорганизмам);

- тепловая стойкость;
- временной ресурс работы мембран (с учетом регенерации, консервации на период простоя и т.д.);
- санитарные требования (при эксплуатации в пищевой и медицинской промышленности);
- стабильность при хранении без эксплуатации (к микроорганизмам, слипанию, высыханию, деформации);
- низкая стоимость;
- утилизируемость мембран (сжигание или микробное разложение).

Массоперенос через мембрану (Рис. 2), который называют так же проницаемостью, происходит только под действием движущей силы. Движущая сила происходит за счёт разности какой-то величины по обе стороны мембраны, а именно:

ΔP – баромембранные процессы, разность давлений по обе стороны мембраны,

ΔT – термомембранные процессы, разность температур по обе стороны мембраны,

ΔC – диффузионные процессы, разность концентраций по обе стороны мембраны,

ΔE – электромембранные процессы, разность электрических потенциалов по обе стороны мембраны.

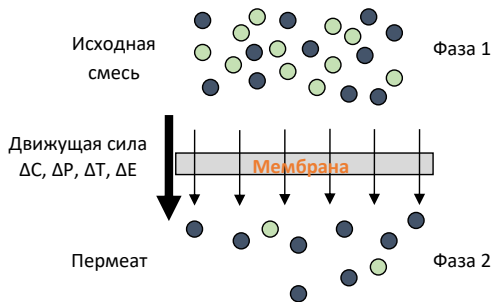


Рис. 2. Механизм массопереноса веществ через мембрану

Через мембрану преимущественно проходит один компонент разделяемой смеси в зависимости от природы полимерной мембраны. Классификация мембранных процессов представлена в Таблице 1.

Таблица 1. Классификация мембранных процессов и их движущие силы.

Мембранный процесс	Движущая сила	Фаза 1	Фаза 2
Диализ	ΔC	Ж	Ж
Газоразделение	ΔP	Г	Г
Обратный осмос	ΔP	Ж	Ж
Ультрафильтрация	ΔP	Ж	Ж
Микрофильтрация	ΔP	Ж	Ж
Осмос	ΔP	Ж	Ж
Электродиализ	ΔE	Ж	Ж
Топливные элементы	$\Delta P/\Delta E$	Г	Г(Ж)
Термоосмос	$\Delta T/\Delta p$	Ж	Ж
Мембранная дистилляция	$\Delta T/\Delta p$	Ж	Ж
Первапорация	ΔP	Ж	Г

Мембранные процессы могут быть использованы при решении многих важных задач, некоторые из них:

- получение обессоленной и очищенной воды;
- фракционирование смесей;
- очистка продуктов от сопутствующих примесей;
- концентрирование продукта;
- регенерация ценных компонентов для повторного использования;
- холодная стерилизация;
- решение экологических задач.

Решение этих задач достигается, если правильно выбрать мембранный процесс и грамотно подобрать для него мембрану. В рамках лабораторных работ будет проведено обучение обучающихся двум мембранным методам-первапарации и ультрафильтрации.

Первапарация

Испарение через мембрану или первапарация представляет собой процесс мембранного разделения жидкостей, при котором жидкая смесь (питающий поток) приводится в контакт с одной стороной селективно проницаемой непористой мембраны, а проникшие через мембрану компоненты (пермеат) удаляются в виде пара с ее обратной стороны (подмембранного пространства) (Рис. 3).

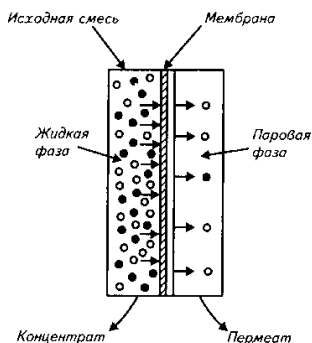


Рис. 3. Схема разделения двухкомпонентной смеси при первапарации

Эффективность разделения при первапорации определяется различиями скоростей трансмембранного переноса компонентов жидкой смеси через мембрану и не зависит от температуры кипения смеси разделяемых жидкостей, что позволяет энерго- и ресурсосберегающее разделять азеотропные смеси.

Существует несколько способов поддержания движущей силы для обеспечения стационарного разделения, при этом обычно процесс первапорации проводят 3-мя различными способами:

1. Вакуумная первапорация;
2. Термопервапорация;
3. Первапорация с газом носителем.

В рамках проводимых лабораторных работ используется вакуумная первапорация. При вакуумной первапорации движущая сила поддерживается вакуумированием подмембранного пространства. При этом остаточное давление в дренаже должно быть существенно ниже давления насыщенных паров компонентов при температуре разделения, чтобы они оставались в парообразном состоянии. Считается, что модель «растворение-диффузия» наилучшим образом отражает механизм данного процесса. Эта модель была разработана Грэмом и используется для описания транспорта во многих мембранных процессах разделения газов и жидкостей.

В рамках этой модели массоперенос через мембрану включает в себя три стадии:

- сорбция (растворение) компонентов разделяемой смеси в материале мембраны;
- диффузия пенетрантов через мембрану;
- десорбция пермеата (пенетрант или смесь пенетрантов, прошедшая через мембрану) с обратной стороны мембраны.

В промышленности первапорация часто используется не только как индивидуальный процесс разделения низкомолекулярных компонентов, но и в гибридных процессах. Одним из популярных гибридных процессов является процесс «реакция+первапорация», например для реакции этерификации.

Реакция этерификации ($\text{RCOOH} + \text{R}'\text{OH} = \text{RCOOR}' + \text{H}_2\text{O}$) обратима, положение равновесия зависит от природы и количества кислоты и спирта и характеризуется равновесной концентрацией продуктов этерификации (в промышленной практике – так называемый «предел этерификации»). На скорость достижения предела этерификации влияют температура и катализаторы (сильные кислоты и их ангидриды, арилсульфоновые кислоты, кислые соли и кислые катионообменные смолы). Состояние химического равновесия описывается известным термодинамическим соотношением (1):

$$K_a = \frac{a_3 a_4}{a_1 a_2} \quad (1)$$

где a_i – активности веществ (в числителе и знаменателе – продуктов и реагентов соответственно), K_a – термодинамическая константа химического равновесия.

Известно, что так называемая концентрационная константа химического равновесия не является постоянной величиной. В то же время связь между активностями и концентрациями не может быть описана термодинамическим соотношением; она может быть установлена, в лучшем случае, только с применением моделей. Поэтому при строгом описании необходимы экспериментальные данные о значениях и концентрационных зависимостях активностей от состава. Разумеется, для описания химического равновесия можно также использовать непосредственные экспериментальные значения химически равновесных составов (представление поверхности химического равновесия этерификации–гидролиза в концентрационном тетраэдре), но в этом случае применение приведенного соотношения для термодинамической константы не имеет существенного значения. Далее в работе используются экспериментальные (литературные) значения химически равновесных составов.

Приближенно процесс подчиняется закону действия масс, и поэтому для констант скорости этерификации обычно записывается соотношение (2):

$$\frac{k'}{k''} = \frac{[CH_3COOCH_3][H_2O]}{[CH_3OH][CH_3COOH]} = K_E \quad (2)$$

где k' – константа скорости реакции между спиртом и кислотой, а k'' – между эфиром и водой; K_E - константа равновесия.

В то же время известно, что это только крайне приближительная формула, которую можно качественно обосновать только для газовых смесей или разбавленных растворов. В случае концентрированных растворов такое описание чаще всего является неадекватным. Тем не менее, отсюда также можно заключить, что выход эфира тем значительнее, чем выше концентрация спирта и кислоты, и чем полнее удаляются из сферы реакции вода или эфир. Любое состояние равновесия можно сместить, уменьшая концентрацию одного из участников реакции; тогда сохранится тенденция к образованию этого продукта, и реакция должна будет идти дальше в том направлении, в котором ее равновесие было нарушено [Каррер П. Курс органической химии. Л.: Госхимиздат. 1960 г. С. 1216].

Смещение равновесия с целью выделения продукта из равновесной смеси реакции этерификации требует больших энергетических (перегонка) и материальных (добавление дополнительных реагентов) затрат, а также является экологически не безопасным и опасным с точки зрения техники безопасности. В последние годы внимание ученых и промышленников привлекает первапорационный способ удаления воды. Согласно этому способу, реакционная смесь приводится в соприкосновение с мембраной, селективно проводящей воду. В качестве мембран обычно используют гидрофильные непористые полимерные пленки. В данной работе в качестве материала мембраны используется гидрофильный полимер - поливиниловый спирт.

Упрощенный (идеализированный) тип установки для получения сложных эфиров представлен на Рис. 4:

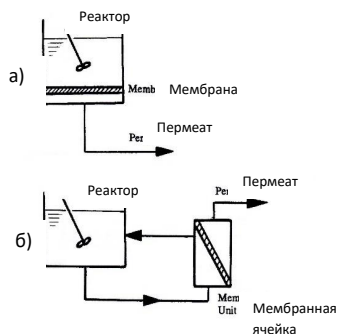


Рис. 4. Схема мембранного реактора (а), в котором объединены реактор и мембранная ячейка, и его эквивалента (б).

В реактор вносят исходные реагенты и катализатор. Катализатор может быть как гетерогенным, так и гомогенным. В результате реакции образуется 4-х компонентная смесь (спирт, кислота, эфир и вода), которая направляется в мембранную ячейку, где в процессе первапарации преимущественно выделяется один из продуктов реакции; как правило, при использовании гидрофильных мембран это вода. Оставшаяся реакционная смесь, не прошедшая через мембрану, опять возвращается в реактор, тем самым, создавая избыток исходных реагентов и увеличивая конверсию.

Основные характеристики первапарационных мембран

Основными параметрами первапарационных мембраны являются удельная производительность, фактор разделения и коэффициент концентрирования:

Удельная производительность (J) – это количество вещества, прошедшего через единицу площади мембраны за единицу времени. Как правило, имеет размерность $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{час})$ и рассчитывается по следующей формуле:

$$J = \frac{m}{S \cdot \tau} \quad (3)$$

где m – масса пермеата, образовавшегося за время τ с поверхности мембраны площадью S .

Фактор разделения (α) мембраны к одному компоненту из смеси компонентов рассчитывается по формуле:

$$\alpha = \frac{Y_A/Y_B}{X_A/X_B} \quad (4)$$

где Y_A и Y_B – массовые доли компонентов А и В в пермеате, X_A и X_B – соответствующие массовые доли в исходной (питающей) смеси. Такое определение фактора разделения фактически совпадает с понятием "относительная летучесть", применяемым в теории равновесия жидкость–пар.

Коэффициент концентрирования (K) рассчитывается по формуле:

$$K = \frac{C_{\text{конц}}}{C_{\text{исх}}} \cdot 100\% \quad (5)$$

где $C_{\text{конц}}$ и $C_{\text{исх}}$ – концентрация компонента в концентрате и исходной смеси, соответственно.

Ультрафильтрация

Ультрафильтрация – это мембранный процесс, по своей природе занимающий промежуточное положение между обратным осмосом и микрофильтрацией. Размеры пор ультрафильтрационных мембран составляют от 0,05 мкм до 1 нм. Типичное применение ультрафильтрации — выделение макромолекулярных веществ из раствора (нижний предел отделяемых растворенных веществ соответствует молекулярным массам в несколько тысяч). Ультрафильтрация обычно применяется для фракционирования макромолекул.

Мембраны для ультрафильтрации

Большинство промышленно производимых ультрафильтрационных мембран изготавливается из полимерных материалов *методом инверсии фаз*.

Ниже представлены некоторые из этих материалов:

- полисульфон/полиэфирсульфон/сульфированный полисульфон;
- поливинилиденфторид;
- полиакрилонитрил (и соответствующие блок-сополимеры);
- производные целлюлозы (например, ацетат целлюлозы);
- полиимид/поли(эфиримид);
- алифатические полиамиды.

Кроме указанных полимерных материалов, в качестве ультрафильтрационных мембран используются неорганические (керамические) материалы.

Ультрафильтрационные мембраны часто служат в качестве подложек в композиционных мембранах для обратного осмоса, газоразделения и первапорации.

Основные характеристики ультрафильтрационных мембран

Задерживающая способность мембран характеризует селективность пористых мембран. Значение задерживающей способности вычисляется по формуле:

$$R = \left(1 - \frac{C_{\phi}}{C_{исх}}\right) \times 100\% \quad (6)$$

где R — селективность (коэффициент задерживания), %;

C_{ϕ} — концентрация компонента в фильтрате, г/л;

$C_{исх}$ — концентрация компонента в исходном растворе, г/л.

Поток мембран определяется объёмом жидкости, проходящей через единицу площади поверхности за единицу времени:

$$Q = \frac{V}{S \times t} \quad (7)$$

где Q – поток, л/м²·ч;

V – объём фильтрата, л;

S – площадь мембраны, м²;

t – продолжительность фильтрации, ч.

Значения водопоглощения мембран рассчитывают с помощью следующего уравнения:

$$WU = \frac{M_m - M_c}{M_m} * 100\% \quad (8)$$

где WU – значения водопоглощения, %;

M_m – масса мокрой мембраны, г;

M_c – масса сухой мембраны, г.

Получение ультрафильтрационных мембран методом инверсии фаз

Инверсия фаз — это процесс, посредством которого полимер контролируемым способом переводится из раствора в твердое состояние. Процесс образования твердой фазы часто инициируется с помощью перехода из одной жидкой фазы в две (так называемый распад жидкость-жидкость). На определенной стадии этого распада в одной из фаз (фазе с высокой концентрацией полимера) образуется твердая фаза полимера. С помощью контроля за начальной стадией фазового перехода может быть получена мембрана с необходимой морфологией.

Концепция инверсии фаз включает широкий круг различных методик, таких, как осаждение с контролируемым испарением, термическое осаждение, осаждение под действием паровой фазы, осаждение путем погружения.

Осаждение с контролируемым испарением

Осаждение с контролируемым испарением было использовано еще в первые годы XX столетия. В этом случае полимер растворяется в смеси растворителя и нерастворителя (жидкая среда, в которой полимер не растворяется), смесь ведет себя как растворитель для полимера. Поскольку

растворитель более летуч, чем нерастворитель, их соотношение меняется в ходе испарения, так что достигается высокое содержание нерастворителя и полимера. В итоге это приводит к осаждению полимера и образованию мембраны с тонким рабочим слоем.

Термическое осаждение

Раствор полимера в смеси или индивидуальном растворителе охлаждается до тех пор, пока не происходит фазовое разделение. Испарение растворителя часто позволяет сформировать асимметричную мембрану.

Осаждение под действием паровой фазы

Отливаемая пленка, содержащая полимер и растворитель, помещается в паровую атмосферу, причем паровая фаза содержит растворитель и нерастворитель. Высокая концентрация растворителя в паровой фазе препятствует испарению растворителя из раствора. Образование мембраны происходит благодаря проникновению (диффузии) нерастворителя в раствор. Это приводит к тому, что образуется пористая мембрана без поверхностного слоя. При осаждении путем погружения иногда вводится стадия испарения на воздухе и, если растворитель способен смешиваться с водой, осаждение с участием паровой фазы будет начинаться уже на этой стадии. Стадия испарения часто вводится в случае приготовления полых волокон посредством испарения с погружением («сухомокрое прядение»), причем обмен между растворителем и нерастворителем из паровой фазы приводит к осаждению. Начало процесса формования мембраны является решающей стадией и определяет в большой степени конечные разделительные свойства.

Осаждение путем погружения

Большинство мембран, производимых в промышленности, приготовлено осаждением путем погружения: раствор полимера (полимер и растворитель) отливается на соответствующую подложку и погружается в коагуляционную ванну, содержащую нерастворитель. Осаждение происходит

благодаря обмену растворителя и нерастворителя. Структура мембраны, полученной при этом, является результатом комбинации массопереноса и фазового разделения.

В общем случае выбор полимера не ограничен методикой приготовления. Требование к полимерам должно быть единственным — растворимость в том или ином индивидуальном растворителе или в смеси растворителей.

ПРАВИЛА РАБОТЫ ОБУЧАЮЩИХСЯ В ПРАКТИКУМЕ «МЕМБРАННЫЕ НАНОКОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ»

Правила работы обучающихся в практикуме определяются требованиями техники безопасности и содержатся в инструкции, с которой обучаемые ознакомлены в ходе вводного инструктажа.

Лабораторные работы проводятся в предусмотренное согласно расписанию время, однако по договоренности с преподавателем для завершения экспериментальных работ может быть выделено дополнительное время. Все работы в отсутствие преподавателя или дежурного сотрудника кафедры категорически запрещены.

Все реактивы, посуда и вспомогательное оборудование выдаются преподавателем или дежурным сотрудником. Мелкое текущее обслуживание установок, требуемое при выполнении работ (необходимая замена резиновых шлангов, воды в термостатах и т.п.), осуществляется обучающимися. По окончании работы посуда должна быть вымыта, лабораторная установка должна быть полностью подготовлена обучающимися для последующих работ. Готовность установки определяется преподавателем или дежурным сотрудником. Обучающиеся должны соблюдать в помещении практикума чистоту и порядок. Оформление протоколов (отчетов) по лабораторным работам могут проводиться как в практикуме, так и вне практикума.

При возникновении в практикуме нестандартных ситуаций следует в первую очередь известить сотрудников кафедры и действовать в соответствии с требованиями инструкций по технике безопасности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Лабораторная работа №1 ОСНОВЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ НЕПОРИСТЫХ И ПОРИСТЫХ МЕМБРАН

Целью работы является:

1. Изучение методики приготовления гомогенных (непористых) мембран, включающей выбор полимерного материала, условий приготовления;
2. Изучение методики приготовления пористых мембран, включающей выбор полимерного материала, растворителя, осадительной ванны и приготовления;
3. Изучение методик приготовления композиционных мембран, включающих выбор материала селективного слоя и полимерной пористой подложки, условий приготовления.

Преподавателем задается:

- Полимерный раствор для приготовления гомогенных мембран, объем полимерного раствора, подложка, условия термостатирования.
- Полимерный раствор для приготовления селективного слоя композиционных мембран, пористая подложка.
- Полимерный раствор для приготовления пористых (ультрафильтрационных) мембран, подложка, растворитель для осадительной ванны.

Оборудование и посуда

Стакан на 250 мл, 2 шт

Пипетки на 1, 5 и 10 мл, по 1 шт

Шпатель, 1 шт

Весы аналитические, 1 шт

Кольцо металлическое $d=10$ см, 2 шт

Чашки Петри $d=5$ см и 10 см, по 1 шт

Осадительная ванна $S= 1450$ см², 1 шт

Фильтра, 1 шт

Коническая колба на 250 мл, 2 шт

Фильтр Шотта с размером пор 160, 2 шт

Ультразвуковая ванна, 1 шт

Материалы и реактивы

Этиловый спирт х.ч. – до 10 мл

Вода (дистиллят) – до 30 мл

N,N – Диметилацетамид х.ч. – до 10 мл

Хлороформ х.ч. – до 10 мл

Диметилсульфоксид – до 10 мл

N-метилпирролидон – до 10 мл

Хлорид лития – до 0.2 г

Материал мембраны – поливиниловый спирт, полидиметилсилоксан, полиимид, подифениленизофаламид, полифениленоксид, фторопласт, целлюлоза, полисульфон, полиакрилонитрил.

ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТЫ

1. Подготовка раствора полимера для приготовления мембран

Необходимо отфильтровать полимерный раствор на фильтре Шотта с размером пор 160. Поставить отфильтрованный полимерный раствор в ультразвуковую ванну на 10 минут при комнатной температуре. Затем вынуть колбу с раствором и оставить раствор на 15 минут.

2. Приготовление гомогенных мембран

Предварительно включают воздушный термостат, выставляют заданную температуру. Берут заданное количество полимерного раствора и наносят на подложку с помощью пипетки. Ставят подложку с раствором в воздушный термостат до следующего занятия, таким образом удаляя растворитель и получая непористые полимерные пленки. На следующем занятии мембраны отделяют от подложки.

3. Приготовление композиционных мембран

Для приготовления композиционных мембран необходимо металлическое кольцо, пористая полимерная подложка, резинки и полимерный раствор.

а) на металлическое кольцо одевается пористая полимерная подложка, закрепляется посредством резинок.

б) на натянутую подложку наливается небольшое количество полимерного раствора, круговыми движениями приводят полимерный раствор в контакт

с подложкой. Затем раствор сливают обратно в колбу, остатки раствора в кольце удаляют посредством фильтровальной бумаги.

в) Оставляют мембрану сушиться до следующего занятия в вертикальном положении.

4. Приготовление пористых мембран

Для получения мембран методом инверсии фаз осаждением путем погружения формовочный раствор наносят на стеклянную подложку с помощью фильеры, позволяющей получать полимерную плёнку требуемой толщины. Подложку с нанесённым слоем формовочного раствора погружают в осадитель. Осадитель задается преподавателем. При соприкосновении формовочного раствора с водой полимер осаждается в виде геля с образованием пористой структуры мембраны.

ОФОРМЛЕНИЕ ПРОТОКОЛА

1. Фамилия, инициалы обучающегося, группа, курс
2. Дата
3. Описание приготовления гомогенных мембран с учетом заданных преподавателем материалов.
4. Описание приготовления композиционных мембран с учетом заданных преподавателем материалов.
5. Описание приготовления пористых (ультрафильтрационных) мембран с учетом заданных преподавателем материалов.

Лабораторная работа №2 ИЗУЧЕНИЕ РАЗДЕЛЕНИЯ ЖИДКИХ СМЕСЕЙ НА КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАНАХ С РАЗЛИЧНЫМ СЕЛЕКТИВНЫМ СЛОЕМ В ПРОЦЕССЕ ПЕРВАПОРАЦИИ

Целью работы является:

1. Изучение эффективности разделения азеотропной смеси с учетом выбранного селективного слоя композиционной мембраны;

2. Освоение методики расчета основных транспортных параметров мембраны – удельная производительность, фактор разделения и коэффициент концентрирования для бинарной системы;
3. Анализ транспортных свойств мембран при первапорационном разделении жидких азеотропных смесей.

Разделение азеотропных смесей проводят в первапорационной установке.

Преподавателем задается:

- количество и наименование реактивов для приготовления азеотропной смеси (вода–этанол, вода–изопропанол, вода–бутанол, вода–ацетон);
- температура, при которой проводится эксперимент;
- мембрана для разделения;
- метод количественного анализа пермеата (рефрактометрический, газохроматографический)

Оборудование и посуда

Стакан на 250 мл, 2 шт

Ампулы, 3 шт

Хроматографический шприц Hamilton на 1μl, 1 шт

Пипетки на 1, 5 и 10 мл, по 1 шт

Первапорационная ячейка, 1 шт

Вакуумный пластинчато-роторный насос 2В-1.1, 1 шт

Мановакууметр ТВ 510, 1 шт

Термостат жидкостный ТЖ-ТС-01/12-001, 1 шт

Газовый хроматограф марки «Кристалл 5000М», 1 шт

Вакуумные шланги, 3 м

Весы аналитические, 1 шт

Рефрактометр, 1 шт

Материалы и реактивы

Спирт х.ч. – до 10 мл

Сложный эфир х.ч. – до 10 мл

Уксусная кислота х.ч. – до 10 мл

Вода (дистиллят) – до 10 мл

Жидкий азот

Материал мембраны – поливиниловый спирт, полидиметилсилоксан, полиимид, полиамид, полифениленоксид, фторопласт, целлюлоза

ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТЫ

Зафиксировать мембрану соответствующего диаметра в первапорационной ячейке. Собрать установку, подсоединив предварительно взвешенный приемник (ампулу) (m_0) к вакуумным шлангам, соединяющим ячейку и вакуумный насос. Вакуумировать систему. Термостатировать ячейку (если температура эксперимента отличается от комнатной). Проверить мембрану на герметичность; пережать зажимом Кохера вакуумный шланг, ведущий к ячейке, и залить азеотропную смесь для разделения в верхнюю часть ячейки. Охладить приемник посредством жидкого азота и разжать зажим Кохера – отметить данный момент как время начала эксперимента t_0 . После появления видимого количества пермеата в приемнике завершить первый эксперимент (зафиксировать при этом время (t)). Пережать зажимом Кохера вакуумные шланги, ведущие к ампуле, снять ампулу. Покрыть отверстия ампулы парафиновой пленкой, довести температуру ампулы до комнатной и взвесить ее массу (m'). Состав пермеата первой пробы определить газохроматографическим или рефрактометрическим методом (задается преподавателем). Установить предварительно взвешенную новую ампулу (m_{01}), открыть зажим Кохера, ведущий к насосу, откачать воздух из ампулы в течение 1 минуты, погрузить ампулу в жидкий азот и открыть второй зажим Кохера, соединяющий ампулу и ячейку (отметить время t_{01}). После окончания второго эксперимента зафиксировать время (t_1), пережать зажимом Кохера вакуумные шланги, ведущие к ампуле, снять ампулу. После достижения комнатной температуры зафиксировать ее массу (m_1'). Слить разделяемую смесь в слив. Разобрать установку, протереть ее спиртом. Состав пермеата второй пробы определить газохроматографическим методом или рефрактометрическим методом.

Данные опыта и результаты расчетов заносят в Таблицу 2:

Разделяемая смесь, масс.%		Состав пермеата, масс.%		J , кг/(м ² ч)	α	K
Компонент 1	Компонент 2	Компонент 1	Компонент 2			

Удельная производительность, фактор разделения и коэффициент концентрирования рассчитываются по формулам 1-3, где $\tau=t-t_0$, $m=m'-m_0$

Объяснить полученные результаты: зависимость удельной производительности от условий проведения эксперимента, объяснить к какому компоненту смеси селективна мембрана и почему.

ОФОРМЛЕНИЕ ПРОТОКОЛА

1. Фамилия, инициалы обучающегося, группа, курс
2. Дата
3. Схема первапорационной установки.
4. Теоретическая часть с приведением основных расчетных формул
5. Экспериментальная часть с представлением данных в виде Таблицы 1 и условий проведения эксперимента
6. Объяснение полученных результатов путем анализа транспортных свойств мембран при разделении азеотропной смеси

Лабораторная работа №3 ИЗУЧЕНИЕ ТРАНСПОРТА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ С ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИЕЙ ЧЕРЕЗ НЕПОРИСТЫЕ МЕМБРАНЫ

Целью работы является:

1. Изучение смещения равновесия смеси реакции этерификации в процессе первапорации путем выделения воды через композиционную мембрану из поливинилового спирта, карбоксиметилцеллюлозы, альгината натрия;

2. Освоение методики расчета основных транспортных параметров мембраны – удельной производительности и селективности для многокомпонентной системы;
3. Проведение реакции этерификации в первапорационной установке с мембраной из поливинилового спирта, карбоксиметилцеллюлозы, альгината натрия с катализатором амберлистом.

Преподавателем задается:

- количество и наименование реактивов для приготовления смеси (карбоновой кислоты, спирта, амберлист)
- температуры, при которых проводится эксперимент.

Оборудование и посуда

Стакан на 250 мл, 2 шт

Ампулы, 3 шт

Хроматографический шприц Hamilton на 1μl, 1 шт

Пипетки на 1, 5 и 10 мл, по 1 шт

Первапорационная ячейка, 1 шт

Вакуумный пластинчато-роторный насос 2В-1.1, 1 шт

Вакуумметр, 1 шт

Газовый хроматограф марки «Кристалл 5000М», 1 шт

Весы аналитические НТР 220 с внутренней калибровкой, Shinko (Япония), 1 шт

Материалы и реактивы

Спирт х.ч. — до 100 мл

Уксусная кислота х.ч. — до 100 мл

Гетерогенный катализатор Амберлист – до 5 г

Жидкий азот

Материал мембраны – поливиниловый спирт

ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТЫ

Зафиксировать мембрану соответствующего диаметра в первапорационной ячейке. Собрать установку, подсоединив предварительно взвешенный приемник (ампулу) (m_0) к установке, между ячейкой и вакуумным насосом. Вакуумировать систему. Термостатировать ячейку (если температура эксперимента отличается от комнатной). Проверить мембрану на герметичность; перекрыть кран, ведущий к ячейке, засечь 15 секунд и далее

снова открыть, обратив внимание на стрелку вакуумметра. Если стрелка не двигается, то охладить приемник с помощью жидкого азота и залить смесь спирта и уксусной в верхнюю часть ячейки, предварительно засыпав туда гетерогенный катализатор. Отметить данный момент как время начала эксперимента t_0 . После появления видимого количества пермеата в приемнике завершить первый эксперимент (зафиксировать при этом время (t)). Переключить кран на вторую предварительно взвешенную ампулу, погруженную в жидкий азот, и переключить кран от ячейки на вторую ампулу, считать это время началом второго эксперимента (отметить время t_{01}). Сконденсировать полученный пермеат, снять ампулу, довести температуру ампулы до комнатной и взвесить ее массу (m'). Состав пермеата первой пробы определить газохроматографическим методом. После окончания второго эксперимента зафиксировать время (t_1), закрыть краники от ячейки и насоса, сконденсировать полученный пермеат, снять ампулу. После достижения комнатной температуры зафиксировать ее массу (m_1'). Слить разделяемую смесь в слив. Разобрать установку, протереть ее спиртом. Состав пермеата второй пробы определить газохроматографическим методом.

Данные опыта и результаты расчетов заносят в Таблицу 3:

№	Концентрация исходной смеси, масс. %		Концентрация пермеата, масс. %				$J, \text{г/м}^2 \text{ч}$
	Уксусная кислота	Спирт	Уксусная кислота	Спирт	Вода	Сложный эфир	
1							
2							

Объяснить полученные результаты первапорационных экспериментов при разделении растворителей различной химической природы.

ОФОРМЛЕНИЕ ПРОТОКОЛА

1. Фамилия, инициалы обучающегося, группа, курс
2. Дата
3. Схема первапорационной установки
4. Теоретическая часть с приведением основных расчетных формул
5. Экспериментальная часть с представлением данных в виде Таблицы 3, условий проведения эксперимента
6. Объяснение полученных результатов путем анализа транспортных свойств мембран при проведении гибридного процесса «реакция+первапорация».

Лабораторная работа №4 ИЗУЧЕНИЕ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ ПОРИСТЫХ МЕМБРАН ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ В ПРОЦЕССЕ УЛЬТРАФИЦИЛЬТРАЦИИ

Целью работы является:

1. Изучение методик исследования и расчета производительности, задерживающей способности и водопоглощения пористых (ультрафильтрационных) мембран.

Преподавателем задается:

- а. мембрана для разделения;
- б. концентрация и вид исходной смеси.

Оборудование и посуда

Стакан на 250 мл, 1 шт
Цилиндры на 5, 10 и 25 мл, по 1 шт
Шпатель, 1 шт
Весы аналитические, 1 шт
Коническая колба на 250 мл, 2 шт

Материалы и реактивы

Вода (дистиллят) – до 500 мл
Фосфатный буфер ($K_2HPO_4 - KH_2PO_4$), pH 7,0-7,2 – до 200 мл

Бычий сывороточный альбумин – до 0,02г.

Глицин – до 0,1 г.

Лизоцим – до 0,1 г.

Материал мембраны – полиимид, подифениленизофталамид, полифениленоксид, фторопласт, целлюлоза, полисульфон, полифениленсульфон.

ПОРЯДОК ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТЫ

1. Изучение свойств приготовленных ультрафильтрационных мембран

1.1 Изучение производительности мембран.

Производительность плоских мембран оценивают в специально сконструированной фильтрационной ячейке (Рис. 4). Измерения проводят при температуре исходной смеси, равной 25 °С, и давлении, равном 1 атм. Удельная производительность мембран определяется объёмом жидкости, проходящей через единицу площади поверхности за единицу времени и рассчитывается по уравнению 7.

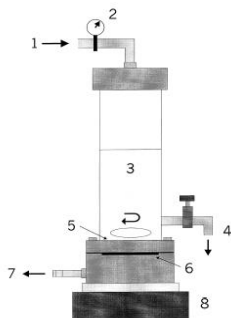


Рис. 4. 1 – ввод газа; 2 – манометр; 3 – раствор для фильтрации; 4 – отвод раствора после фильтрации; 5 – защитное сито; 6 – дренаж; 7 – отвод для фильтрата; 8 – магнитная мешалка.

1.2 Изучение водопоглощения мембран.

Значение водопоглощения мембран определяют по массам влажных и сухих образцов. Перед измерениями мембраны нарезают на кусочки размером 9 см² и помещают в бидистиллированную воду на сутки. Затем мембраны

промокают фильтровальной бумагой для удаления излишка воды на поверхности мембран и взвешивают на аналитических весах на пластиковой чашке Петри. Мембраны помещают в сушильный шкаф и высушивают при 105 °С до постоянной массы, после чего мембраны снова взвешивают. Водопоглощение рассчитывают с помощью уравнения 6.

1.3 Определение задерживающей способности мембран.

Для определения задерживающей способности мембран в качестве исходной смеси используют водный раствор белка (бычий сывороточный альбумин (БСА), глицин или лизоцим). Концентрацию белка измеряют на спектрофотометре при 280 нм в кварцевых кюветках. Так как оптическая плотность при 280 нм среды прямопропорциональна концентрации белка, значение концентрации можно заменить на показание прибора. Значение задерживающей способности вычисляют по уравнению 6.

Данные опыта и результаты расчетов заносят в Таблицу 3:

Компоненты	M_m , г	M_c , г	$WU, \%$	V , л.	S , м ²	T , ч	Q , л/м ² *ч	C_{ϕ} , г/л	$C_{исх}$, г/л	R , %
полимерного раствора, осадительной ванны										

Объяснить полученные результаты.

ОФОРМЛЕНИЕ ПРОТОКОЛА

1. Фамилия, инициалы обучающегося, группа, курс

2. Дата
3. Описание приготовления ультрафильтрационных мембран с учетом заданных преподавателем материалов.
4. Схема ультрафильтрационной установки.
5. Теоретическая часть с приведением основных расчетных формул
6. Экспериментальная часть с представлением данных в виде Таблицы 2 и условий проведения эксперимента.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Мулдер М. Введение в мембранную технологию // М.: Мир. 1999.

Москвин Л.Н. Аналитическая химия. В 3 томах. Том 2. Методы разделения веществ и гибридные методы анализа // Москва: Academia. 2008.

Свитцов А. А. Введение в мембранные технологии // Москва: ДеЛи принт. 2007.

Агеев Е.П. . Мембранные процессы разделения // Крит. технол. Мембраны. 2001. № 9. С. 42–56.

Волков В.В. Разделение жидкостей испарением через полимерные мембраны. // Известия А.Н. Серия химическая. 1994. № 2. С. 208-219.2.

Поляков А.М. Некоторые аспекты первапорационного разделения жидких смесей. Часть 1 //Мембраны. 2004. № 4 (24). С. 29-41

Baker, R.W. Membrane Technology and Applications. John Wiley and Sons: New York. 2004.

Учебно-методическое пособие

Пенькова Анастасия Владимировна
Кузьминова Анна Игоревна
Дмитренко Мария Евгеньевна
Ермаков Сергей Сергеевич

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
«МЕМБРАННЫЕ НАНОКОМПОЗИТНЫЕ
МАТЕРИАЛЫ

ООО «ИЗДАТЕЛЬСТВО ВВМ»
VVM PUBLISHING LLC
+7-901-306-62-54
vmpub@yandex.ru
vmpub.ru

Подписано к печати 15.11.2023 Формат 60 × 84^{1/16}.
Бумага офсетная. Печать цифровая. Гарнитура Times New Roman.
Печ. л. 2,09. Тираж 30 экз. Заказ 2153.

Отпечатано в Издательстве ВВМ
198095, Санкт-Петербург, ул. Швецова, 41