

УДК 66.081.63

ВЛИЯНИЕ ПРИСУТСТВИЯ ТЕТРАГИДРОФУРАНА В СМЕШАННОМ РАСТВОРИТЕЛЕ НА РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МЕМБРАН ИЗ СОПОЛИМЕРА ПОЛИ(АКРИЛОНИТРИЛ-СО-МЕТИЛАКРИЛАТА)

А. П. Небесская¹, *, Ю. В. Шворобей¹, А. В. Балынин¹, А. Ю. Канатьева¹,
А. А. Юшкин¹, А. В. Волков¹

¹Институт нефтехимического синтеза имени А. В. Топчева, Москва, Россия

*e-mail: nebesskaya@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 20.11.24

После доработки 03.12.24

Принята к публикации 04.12.24

В рамках работы были получены методом осаждения путем погружения (NIPS) ультрафильтрационные мембранные из сополимера полигиакрилата (ПАГ) с добавлением в формовочный раствор тетрагидрофурана (THF). При исследовании термодинамического сродства между сополимером и THF с помощью параметров растворимости Хансена было показано, что, хотя THF является плохим растворителем, однако его возможно использовать в смесях с хорошими растворителями, такими как ДМСО и НМП. При исследовании влияния добавления THF в формовочный раствор на его вязкость и свойства мембран показано, что увеличение содержания THF в растворе приводило к уменьшению вязкости, среднего размера пор и проницаемости по толуолу и воде. Средний размер пор у мембранных, полученных с использованием смешанного растворителя N-метилпирролидон (НМП)/THF составил 18.9 нм, а у мембранных, полученных с использованием смеси диметилсульфоксигид (ДМСО)/THF – 13.7 нм. При фильтрации нефти и растворов нефти в толуоле с концентрацией 10 и 100 г/л на первой из указанных мембранных значения проницаемости разделяемой смеси в 1.3–3.6 раза были выше, чем у второй, а задерживание по асфальтенам обеих мембранных при фильтрации нефти и раствора 100 г/л нефти в толуоле составила выше 95%. После фильтрации растворов нефти в толуоле промывка мембранных, полученных с использованием смешанного растворителя НМП/THF позволила восстанавливать 76–99% потока чистого толуола и до 61% после фильтрации нефти без разбавления, что говорит о хорошей устойчивости мембранных к засорению. Исследование поверхности мембранных до и после фильтрации с помощью ИК-спектроскопии показало, что засорение мембранных происходит алифатическими и ароматическими соединениями.

Ключевые слова: полигиакрилата, мембранные, ультрафильтрация, асфальтены, инверсия фаз, смешанный растворитель, THF

DOI: 10.31857/S2218117224060046, **EDN:** MBDKZC

ВВЕДЕНИЕ

Мембранные технологии имеют многогранное применение в различных отраслях промышленности, так как позволяет фракционировать или концентрировать вещества с широким диапазоном молекулярных размеров, включая твердый ил, некоторые виды пластмасс, наночастицы, нефть, диоксид кремния, бактерии и вирусы [1]. В последние десятилетия полимерные материалы нашли широкое применение в таких отраслях, как фармацевтика [2–4], электрохимия [5–6], а полученные из них мембранные используются для газоразделения [7–9] и первапорации [8, 10], очистки

сточных вод [4, 11], продуктов питания и напитков [4]. Такие полимеры, как поливинилиденфторид (ПВДФ), ацетат целлюлозы, полисульфон (ПСФ), полифенилесульфон и полиакрилонитрил (ПАН), широко изучаются на предмет их пригодности для формирования мембранных, позволяющих успешно разделять нефть и нефтяные эмульсии [1].

Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность всегда относилась к наиболее ресурсоемким и сложным отраслям. Развитие данных областей требует постоянного совершенствования методов разделения и очистки задействованных в процессе жидкостей и продуктов переработки.

Так, например, одним из основных направлений, нуждающимся в более экологичных и менее энергоемких технологиях, является выделение тяжелых компонентов, таких как асфальтены, из нефти и нефтепродуктов. На данный момент существуют разные методы деасфальтизации нефти, однако каждый из них обладает своими особенностями, недостатками и сложностями в применении. Традиционные методы деасфальтизации сопряжены с большими расходами и высокой энерго- и трудоемкостью, а степень удаления асфальтенов не достигает значений выше 80% [12]. В последнее время внимание многих исследователей сосредоточено на поиске новых энергосберегающих и экологических процессов для деасфальтизации тяжелых нефтей. Так, значительное внимание привлекают исследования по разработке мембран на основе полимеров для разделения нефти [2, 12–22] и нефтепродуктов [23–33]. В баромембранных процессах разделение происходит за счет трансмембранного давления, что позволяет осуществлять непрерывное разделение жидких систем в относительно мягких условиях с меньшими затратами энергии, чем при традиционных методах деасфальтизации, и минимальным разрушением асфальтеновых структур [34].

При этом фильтрация нефти и темных нефтепродуктов является сложным процессом, главным образом из-за низкой скорости потока разделяемой смеси, так как высокая вязкость является ограничивающим фактором для применения процессов фильтрации. Снижение вязкости исходной смеси обычно достигают фильтрованием при повышенных температурах 80°–190°C [16, 19] или предварительным разбавлением исходной смеси низкомолекулярным (НМ) растворителем [13].

В работе [2] нанофильтрационные мембранные из политетрафторэтилена использовались для удаления высокомолекулярной фракции из арабской легкой нефти, а также из растворов данной нефти в толуоле в пропорции 1:40 и 1:1 при температуре 30°–150°C. Мембранные задерживали большую часть компонентов выше C₂₀, причем увеличение температуры процесса с 80° до 150°C приводило к увеличению задерживающей способности, в результате чего получался пермеат на 90% состоящий из углеводородов ниже C₁₀. Показано, что разбавление толуолом позволяет регулировать степень задерживания различных фракций нефти. Так, при фильтрации растворов в толуоле задерживающая способность по керосиновой фракции (C₁₇–C₂₅) была ниже, при этом мембрана полностью задерживала асфальтены. Отмечается также, что при фильтрации снижалось содержание ароматических углеводородов по сравнению с парафинами.

При фильтрации органических жидкостей возникают трудности с подбором полимера для получения мембран. По сравнению с другими

мембранными материалами, такими как поли(винилиденфторид), полисульфон и поли(эфирсульфон), мембранны на основе полиакрилонитрила (ПАН) обладают высокой устойчивостью к органическим растворителям, хорошими механическими и пленкообразующими свойствами. Также ПАН является более гидрофильным материалом по сравнению с другими часто используемыми полимерными материалами, и, как следствие, меньше подвержен засорению органическими веществами [35–37]. Это делает мембранны из ПАН особенно перспективными для многих задач ультрафильтрационного (УФ) разделения нефтяных сред. Перспективность применения мембран из ПАН была продемонстрирована в работе [34], где исследовалось селективное выделение склонных к агрегированию асфальтенов типа "континент". Фильтрацию проводили без повышения температуры с использованием толуола для разбавления вязких растворов. В качестве разделяемых смесей использовали модельные растворы асфальтенов в растворителе и растворы мазута в толуоле с концентрацией 2 и 10 г/л. Показано, что при фильтрации через УФ ПАН-мембранны при общей сравнительно не высокой величине задерживающей способности на уровне 35–67%, задерживаются не отдельные молекулы, а их агломераты с эффективностью 90%. Потоки раствора 10 г/л мазута в толуоле через мембранны с размером пор 10 и 17 нм в начале фильтрации составляли около 250 л/(м²·ч) и 380 л/(м²·ч) соответственно, однако через 2 часа снизились на 65–80%, что говорит о высокой степени засорения поверхности мембран.

Для фракционирования различных по размерам асфальтенов использовались ультрафильтрационные мембранны из полиэфирсульфона производства NADIR (Франция) с величиной MWCO 20000 г/моль [38] и нанофильтрационные (НФ) мембранны Starmem 240 из полиимидас с величиной молекулярного веса отсечения (Molecular weight cut-off – (MWCO) 400 г/моль [39]. Исследование показало, асфальтеновые агрегаты различного размера можно фракционировать мембранный фильтрацией более селективно, чем при использовании традиционного метода флокуляции растворителем, при этом в зависимости от размера асфальтенов и глубины выделения асфальтенов необходимо подбирать мембранны по MWCO [39].

Однако в случае ПАН есть ограничение, связанное с тем, что при формировании из данного материала мембран методом инверсии фаз без дополнительных модификаций не получается уменьшить величину MWCO ниже 5000–8000 г/моль [20]. Чтобы повысить глубину выделения асфальтенов из нефти и применять УФ мембранны для фракционирования нефти и нефтепродуктов в рамках данной работы проводились исследования по уменьшению размера пор и MWCO. Так, в работах

[20, 40–44] было показано, что для уменьшения размера пор и MWCO мембран в формовочный раствор часто добавляют летучие растворители, такие как ацетон, 1,4-диоксан или тетрагидрофуран (ТГФ). Считается, что процесс частичного испарения летучего компонента смешанного растворителя перед этапом осаждения погружением в коагуляционную ванну необходим для формирования верхнего слоя. MWCO и средний размер пор мембран уменьшаются с увеличением времени испарения растворителя [40]. Очевидно, что испарение летучего компонента смешанного растворителя приводит к увеличению концентрации полимера и, следовательно, к уменьшению размера пор и пористости [44].

В работе [43] уменьшение размера пор ПАН мембранны достигалось как добавлением 1,4-диоксана в формовочный раствор ПАН/ N-метил-2-пирролидон (НМП), так и последующей отжигом мембранны для усиления эффекта. Показано, что MWCO отожженной ПАН мембранны, полученной из раствора ПАН/НМП/1,4-диоксан с соотношением компонентов 15/56.7/28.3, составил 1000 г/моль. В другой работе [44] продемонстрирована возможность получения нанофильтрационных (НФ) мембранны на основе сополимера поли(акрилонитрил-ко-метилакрилат), с помощью одноступенчатого методом инверсии фаз индуцированной осадителем (Nonsolvent-Induced Phase Separation – NIPS). Установлено, что увеличение концентрации сополимера в НМП позволяет перевести мембранны из УФ диапазона в НФ диапазон. Замена растворителя на смешанный растворитель дополнительно улучшало задерживание красителей. Мембрана, изготовленная из раствора, содержащего 20% полимера и 80% смешанного растворителя, содержащего НМП и 1,4-диоксан в соотношении 3:1, показала задерживание метилового оранжевого на уровне 87.4% и бенгальского розового на уровне 98.3% при достаточно высокой водопроницаемости 55.22 л/(м²·ч·атм). Увеличение содержания 1,4-диоксана в смешанном растворителе подавляло образование макропор, способствовало формированию плотного верхнего слоя и повышало задерживание красителей.

Ранее нами проводились исследования по получению мембранны из формовочных растворов, содержащих полимер, растворитель и второй высоколетучий компонент – ацетон методами инверсии фаз жидким осадителем (NIPS) [20] и парами осадителя (Vapor Induced Phase Separation – VIPS) [42]. Показано, что добавление ацетона в формовочные растворы ПАН с ДМСО или НМП приводит к снижению вязкости раствора в 2–3 раза. В то же время структура мембранны, полученных из таких растворов, была более упорядоченной с более выраженным плотным слоем на поверхности мембранны. Отмечается, что добавление

высоколетучего компонента позволяет снизить величину MWCO с 58000 до 1800 г/моль [20]. В то же время, в случае испарения ацетона изменение размера пор было менее значительным [42]. Плоские ПАН мембранны с величиной MWCO 1800 г/моль, полученные из формовочного раствора с добавлением ацетона методом NIPS, были исследованы в процессе ультрафильтрационного разделения нефти [17]. Проницаемость по толуолу таких мембранны составляет $25.3 \pm 1.8 \text{ л}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{атм})$. В процессе фильтрации растворов нефти в толуоле было установлено, что задерживающая способность таких мембранны по асфальтенам составила 73% для концентрации 1 г/л и более 95%, если содержание нефти в растворе было 10 г/л или более. При этом мембрана демонстрировала высокую устойчивость к засорению, так как после разделения растворов нефти при фильтрации толуола мембрана восстанавливалась проницаемость до 99% от исходной величины.

В данной работе в продолжение серии наших исследований было изучено влияние присутствия ТГФ в двух смешанных растворителях, содержащих НМП и ДМСО на структуру и транспортные свойства мембранны, полученных из поли(акрилонитрил-ко-метилметакрилата) методом NIPS.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения мембранны использовался отечественный сополимер поли(акрилонитрил-ко-метилакрилат) с соотношением мономеров 92:8, приобретенный у компании ПО “Оргстекло” ВНИИСВ (Россия). Средневесовая молекулярная масса сополимера M_w составляет 107000 г/моль, степень полидисперсности M_w/M_n – 2.31. Формовочный раствор готовили в стеклянных колбах объемом 100 мл. Для приготовления формовочного раствора наливали рассчитанное количество ДМСО (ХЧ, Химмед, Россия) или НМП (ХЧ, Химмед, Россия) и ТГФ (ХЧ, ООО “Компонент”, Россия), затем ставили колбу на магнитную мешалку (IKA C-MAG HS 10) и устанавливали умеренную скорость вращения. После этого в колбу добавляли требуемое количество сополимера и полученную смесь перемешивали на магнитной мешалке в течение 72 ч со скоростью 50 об/мин при комнатной температуре (20°–25°C) до получения однородного раствора. После истечения указанного времени раствор выдерживали в ультразвуковой ванне Сапфир ТТЦ (РМД) в течение 30 мин при 35 кГц. Были приготовлены 12 мас.% растворы сополимера в смешанных растворителях: ПАН в НМП/ТГФ и ПАН в ДМСО/ТГФ с содержанием ТГФ в смешанном растворителе от 0 до максимального для данных компонентов соотношения, при котором удалось получить гомогенные растворы (табл. 1).

Таблица 1. Составы исследованных в работе полимерных растворов

Раство- ритель	Доля ТГФ в смешанном растворителе	Концентрация, мас.%		
		Поли- мер	Раство- ритель	ТГФ
ДМСО	0	12	88	0
	10		79.2	8.8
	20		70.4	17.6
	30		61.6	26.4
	40		52.8	35.2
	50		44	44
НМП	0	12	88	0
	10		79.2	8.8
	20		70.4	17.6
	30		61.6	26.4
	40		52.8	35.2

Динамическую вязкость полученных гомогенных растворов измеряли при 20°C с помощью вискозиметра Brookfield DV2T-RV (Ametek Brookfield, Миддлборо, Массачусетс, США).

Мембранные получали методом NIPS. В качестве осадителя использовали воду. Для этого формовочный раствор с помощью ракли наносили на поверхность стекла слоем толщиной 200 мкм при температуре 20°C и влажности 20%. Стекло с насыщенным раствором быстро погружали в осадительную ванну, заполненную дистиллированной водой с температурой 25°C. Соотношение массы формовочного раствора к массе осадителя составляло 1:400. В осадительной ванне мембранные выдерживали в течение 5 минут, после чего переносили в отмывочную ванну с дистиллированной водой и оставляли на 24 часа. Далее мембранные последовательно помещали в химически чистые этанол и изобутанол (Химмед, Россия) и выдерживали не менее чем 24 ч в каждом. После выдержки в изобутаноле с полученной пленки убирали лишнюю жидкость с помощью фильтровальной бумаги и оставляли пленку в вытяжном шкафу между двумя листами фильтровальной бумаги до полного высыхания при комнатной температуре и влажности 20%.

Размер пор в мембранных определяли на приборе POROLIQ 1000 ML. Принцип действия прибора основан на вытеснении смачивающей жидкости несмачивающей. Методика определения размера пор мембранных методом жидкостной порометрии детально описана в работе [21]. Основным параметром, используемым в данной работе, являлся средний размер пор по потоку MFP (mean flow pore

size). Одновременно с величиной MFP определяли размер наибольшей поры.

Структура и морфология мембран определялись с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), которая проводилась на установке Thermo Fisher Phenom XL G2 Desktop SEM (США). Для получения сколов мембран их предварительно пропитывали в изопропаноле, а затем разламывали в среде жидкого азота. Ускоряющее напряжение при съемке микрофотографий составляло 15 кэВ. Толщина плотного слоя определялась по СЭМ изображениям мембран программы обработки данных Gwyddion (Czech Metrology Institute).

Полученные мембранные были охарактеризованы с точки зрения проницаемости по воде. Исследование проводилось в тупиковом режиме фильтрации. Активная площадь мембраны составляла 7.9 см². Объем жидкости, заливаемой в ячейку, составлял 900 мл. Трансмембранное давление (Δp) в процессе фильтрации поддерживалось на уровне 3 атм. Фильтрация проводилась до тех пор, пока поток не выходил на стационарный режим.

Проницаемость мембраны рассчитывали по формуле

$$P = \frac{m}{\rho \cdot S \cdot \Delta t \cdot p}, \quad (1)$$

где m – масса пермеата, прошедшего через мембрану площадью S в течение времени Δt , ρ – плотность фильтруемой жидкости.

Через каждый образец мембраны измеряли проницаемость толуола. Далее толуол сливали и заливали 500 мл нефти или раствора нефти в толуоле. Фильтрацию проводили при трансмембранным давлении 5 атм. После сбора необходимого объема пермеата остаток жидкости из ячейки сливают, и ячейку три раза промывали 50 мл толуола, после чего повторно заливали 900 мл толуола и повторно измеряли проницаемость мембраны.

Задерживающую способность мембран в случае растворов нефти в толуоле определяли по методике, подробно изложенной в работе [46]. Оптическую плотность (A) измеряли с помощью спектрофотометра ПЭ-5400УФ. Для расчета задерживающей способности использовались значения оптической плотности растворов до и после мембранных на длине волн 365 нм в случае исходной концентрации нефти 1 г/л, 490 нм в случае исходной концентрации нефти 10 г/л, и 900 нм для растворов с исходной концентрацией нефти 100 г/л. В случае нефти использовалась длина волны 990 нм. Так как исходная нефть была непрозрачна, пробы, полученные при фильтрации чистой нефти, разбавляли толуолом. После чего исходя из соотношения объемов пробы и добавленного толуола рассчитывали величину оптической плотности исходной пробы.

Задерживающую способность мембранны (R) рассчитывали с учетом оптической плотности жидкости в ячейке (A_p) и пермеате (A_f) [46–47]:

$$R = \left(1 - \frac{A_p}{A_f}\right) \cdot 100\%. \quad (2)$$

После ультрафильтрации для предварительной оценки состава фракций нефти в пермеате, ретенате и исходной смеси был использован метод газовой хроматографии (ГХ). Поскольку исходные растворы нефти количественно разбавлялись толуолом перед фильтрацией, дополнительная подготовка образцов для анализа не требовалась. Для хроматографического эксперимента использовался газовый хроматограф Shimadzu GC-2010 с ПИД (пламенно-ионизационный детектор). Разделение проводилось на колонке SP-Sil 5 CB (100% полидиметилсилоксан), 30 м × 0.32 мм × 0.25 мкм, в режиме температурного программирования 50°C (2 мин) – 4°C/мин – 310°C с использованием гелия высшего сорта в качестве газа-носителя, с входным давлением 200 кПа и соотношением разделения 1:100. Для обработки полученных хроматограмм использовалось программное обеспечение GC Solution (Япония).

Наряду с фильтрационными характеристиками в работе также оценивали засорение мембран. Использовали следующие связанные между собой параметры [47]: коэффициент общего загрязнения (Total fouling ratio – TFR), коэффициент обратимого загрязнения (reversible fouling ratio – RFR), коэффициент необратимого загрязнения (irreversible fouling ratio – IFR) и коэффициент восстановления потока (Flux recovery ratio – FRR). Параметры засорения рассчитывали следующим образом [48–49]:

$$TFR = \left(\frac{J_1 - J_S}{J_1} \right) \cdot 100\%. \quad (3)$$

$$RFR = \left(\frac{J_2 - J_S}{J_1} \right) \cdot 100\%. \quad (4)$$

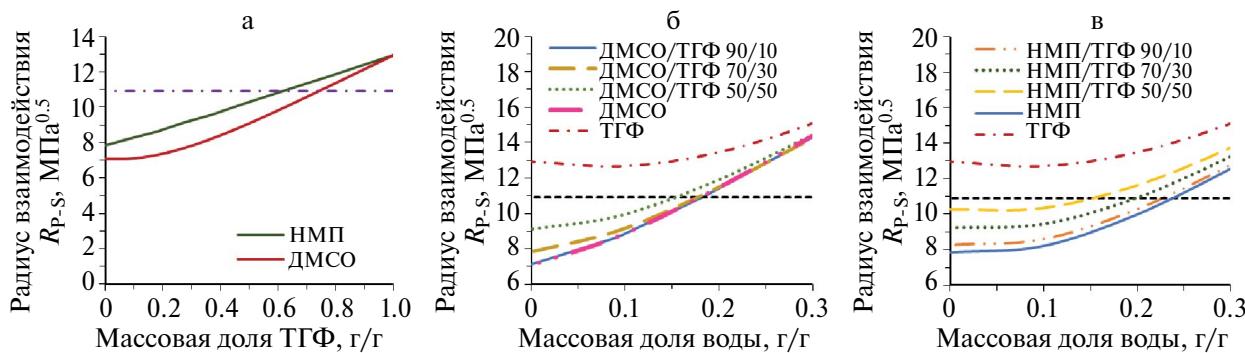


Рис. 1. Расстояние в пространстве Хансена между полимером и бинарными смесями ДМСО и НМП с ТГФ (а); бинарными или псевдобинарными смесями ДМСО и ДМСО/ТГФ (б), НМП и НМП/ ТГФ (в) с водой. Пунктирная горизонтальная линия соответствует радиусу растворимости ПАН.

$$IFR = \left(\frac{J_1 - J_2}{J_1} \right) \cdot 100\%. \quad (5)$$

$$FRR = \frac{J_2}{J_1} \cdot 100\%. \quad (6)$$

Загрязнение мембраны было дополнительно исследовано с помощью ИК-спектроскопии в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Поверхность мембраны была проанализирована до и после фильтрации для проведения сравнительной оценки полученных спектров. Для этого мембранны, используемые при фильтрации раствора 100 г/л нефти в толуоле, промывали толуолом и сушили для удаления остатков растворителя.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для быстрой оценки термодинамического сродства между полимером и НМ веществом были использованы параметры растворимости Хансена [50]. Расстояние в пространстве Хансена между полимером и НМ веществом рассчитывалось по следующему соотношению:

$$R_{P-S} = \sqrt{4 \cdot (\delta_{d,P} - \delta_{d,S})^2 + (\delta_{p,P} - \delta_{p,S})^2 + (\delta_{h,P} - \delta_{h,S})^2}, \quad (8)$$

где δ_d , δ_p и δ_h – параметры растворимости Хансена, отражающие дисперсионное взаимодействие, полярное взаимодействие и водородные связи соответственно, а индексы Р и S соответствуют полимеру и растворителю. Параметры растворимости для двух- и трехкомпонентных смесей рассчитываются как сумма индивидуальных параметров растворимости компонентов, умноженных на их молярную концентрацию. В пространстве Хансена критерием растворимости полимеров является неравенство $R_{P-S} \leq R_0$, где R_0 для ПАН составляет 10,9 МПа^{0.5} [50].

На рис. 1а показаны зависимости рассчитанных значений R_{p-s} для смесей ДМСО и НМП с ТГФ от массовой доли ТГФ. Зависимости R_{p-s} для тройных смесей воды и ТГФ в растворе с ДМСО и НМП от количества воды показаны на рис. 1 б, в. Можно видеть, что ДМСО и НМП являются хорошими растворителями [20], тогда как ТГФ расположен в пространстве Хансена дальше от ПАН, чем радиус растворимости, и, следовательно, он является плохим растворителем [42]. Из сравнения точек пересечения кривых, приведенных на этом рис. 1а, с горизонтальной линией, соответствующей значению радиусу растворимости полимера, было обнаружено, что при сохранении растворимости ПАН в ДМСО можно добавить больше ТГФ, чем в НМП. На рис. 1б и 1в показано, что с увеличением количества ТГФ в смеси растворителей как для ДМСО, так и для НМП, требуется меньшее количество воды, превращающее смесь низкомолекулярных жидкостей в плохой растворитель для ПАН ($R_{p-s} > R_0$).

Влияние количества ТГФ в смешанных растворителях на основе НМП и ДМСО на вязкость при комнатной температуре формовочных растворов, содержащих 12% масс. сополимера, иллюстрирует рис. 2.

Перед обсуждением приведенных на этом рисунке зависимостей отметим следующее. Согласно расчетам параметров растворимости Хансена (рис. 1а) формовочные растворы со смешанным растворителем на основе НМП могут быть получены вплоть до содержания ТГФ, равного ~60 мас.% ТГФ, а в случае смешанного растворителя на основе ДМСО – ~70 мас.%. Однако выполненные нами эксперименты показали, что максимальное количество ТГФ в смешанном растворителе, при котором еще можно получить гомогенные растворы составляет ~40 мас.% и ~50 мас.% для смешанных растворителей на основе НМП и ДМСО соответственно.

На рис. 2 видно, что увеличение содержания ТГФ в смешанном растворителе приводит к уменьшению вязкости, причем для растворов, получаемых с использованием смешанного растворителя на основе НМП – от ~63.1 до ~29.0 Па·с, а для растворов, полученных на основе ДМСО – от ~57.0 до ~18.6 Па·с. Очевидно, что полученные данные (тенденция снижения вязкости с ростом количества ТГФ в сорасторителе) можно использовать в случае, когда требуется повысить концентрацию полимера в формовочном растворе с целью регулирования транспортных и физико-механических свойств мембран.

Для исследования эффективности процесса ультрафильтрации нефтяных растворов были выбраны две мембранные, полученные из формовочных растворов с ТГФ: 12% ПАН в ДМСО/ТГФ 90/10 (12ДТ) и 12% ПАН в НМП/ТГФ 90/10 (12НТ). Анализ СЭМ изображения бокового скола

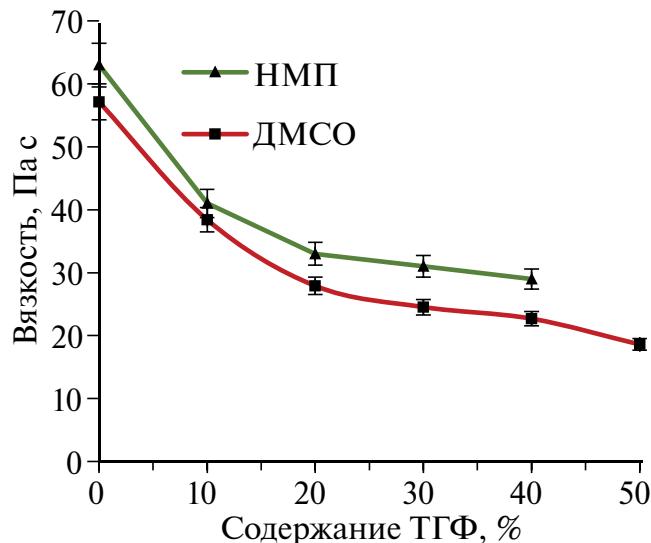


Рис. 2. Зависимость вязкости формовочных растворов с концентрацией 12% ПАН от содержания ТГФ в формовочном растворе.

показал, что обе мембранные имеют асимметричную структуру с большим количеством пальцевидных макропустот и плотным контактирующим с осадителем поверхностным слоем (рис. 3а, 3в). Толщина плотного слоя на поверхности мембраны составила 4.9 ± 1.6 мкм для мембранны 12ДТ, в случае мембранны 12НТ толщина была выше в 2.3 раза – 11.47 ± 2.15 мкм. СЭМ изображения поверхности показали отсутствие существенных дефектов, при этом размер пор мембран был существенно ниже разрешающей способности используемого метода (рис. 3б, 3г). В то же время сторона, контактирующая со стеклянной подложкой в процессе осаждения изолирована от контакта с осадителем. В результате в данном слое формируются крупные выходящие наружу поры микронного размера. Это приводит к тому, что нижний слой мембраны не вносит заметного вклада в фильтрационные характеристики мембранны.

У полученных мембранны были оценены размер пор и проницаемость по воде и толуолу, которым разбавляли нефть (табл. 2). Чтобы продемонстрировать влияние добавления ТГФ на данные характеристики, для сравнения были использованы мембранны из формовочных растворов 12% ПАН в ДМСО (12Д) и 12% ПАН в НМП (12Н). Показано, что введение ТГФ в формовочный раствор позволило создать мембранны с меньшим МФР, чем у мембранны, полученных с использованием индивидуального растворителя (табл. 2): у мембранны, полученной с использованием ДМСО средний размер пор снижается в 1.8 раз, а у мембранны, полученной с использованием НМП – в 1.5 раза. Проницаемость по воде и толуолу мембранны 12ДТ и 12НТ также снижается по сравнению с мембранными 12Д

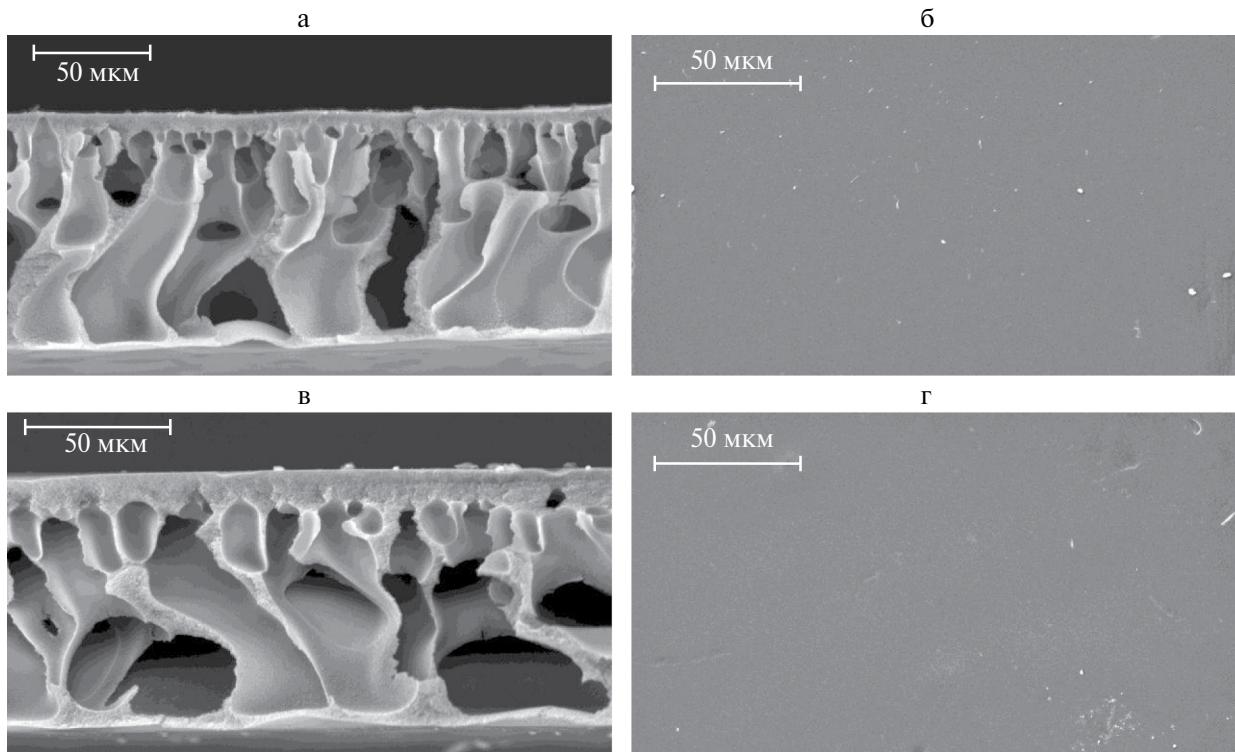


Рис. 3. СЭМ изображения бокового скола (а и в) и контактирующей с осадителем поверхности (б и г) мембранны 12ДТ и 12НТ соответственно.

и 12Н, что непосредственно связано с уменьшение MFP. При исследовании проницаемости мембран установлено, что проницаемость толуола была ниже чем проницаемость воды (табл. 2), хотя вязкость толуола ниже, чем воды. Проницаемость по воде и толуолу мембранны 12Н выше, чем у мембранны 12Д, что связано с более высокими значениями среднего размера пор и размером наибольшей поры. Из данных табл. 2 видно, что проницаемость по воде и толуолу мембранны 12НТ выше, чем у мембранны 12Д, хотя значения MFP и d_{max} у второй выше, чем у первой. Этот результат хорошо согласуется с данными работ [20, 42], в которых было показано, что при использовании НМП в качестве растворителя в мембранных формируется более открытая пористая структура, по сравнению

с мембранными, полученными из смесей того же полимера с ДМСО.

Эффективность разделительных характеристик мембран, полученных из формовочных растворов с добавлением ТГФ, оценивали путем фильтрации растворов нефти в толуоле разной концентрации (1 г/л, 10 г/л и 100 г/л) и нефти без разбавления. Полученные экспериментальные данные суммированы в табл. 3. Видно, что при увеличении концентрации нефти в фильтруемом растворе происходит повышение величины задерживающей способности при уменьшении величины проницаемости, что объясняется укрупнением агрегатов асфальтенов в результате роста их содержания в растворе. Данный результат хорошо согласуется с данными, полученными в предыдущих работах [17, 21].

Таблица 2. Характеристики полученных в работе мембран

Мембрана	Формовочный раствор	Диаметр пор, нм		Проницаемость, кг/(м ² ·ч·атм)	
		MFP	d_{max}	Вода	Толуол
12Д	ПАН/ДМСО 12/88	24.7 ± 1.5	82.5 ± 5.6	91 ± 8	51.4 ± 4.9
12ДТ	ПАН/ДМСО/ТГФ 12/79.2/8.8	13.7 ± 1.8	44.7 ± 6.0	68.51 ± 5.6	12.9 ± 1.6
12Н	ПАН/НМП 12/88	28.8 ± 2.1	55.1 ± 19.7	198.2 ± 11.7	117.4 ± 9.8
12НТ	ПАН/НМП/ТГФ 12/79.2/8.8	18.9 ± 2.3	37.9 ± 3.7	118 ± 8	15.7 ± 1.9

Таблица 3. Характеристики мембран в процессе разделения нефти и растворов нефти в толуоле

Мембрана	Проницаемость, кг/(м ² ·ч·атм)				Задерживание асфальтенов, %			
	1 г/л	10 г/л	100 г/л	нефть	1 г/л	10 г/л	100 г/л	нефть
12ДТ	11.9 ± 0.9	5.3 ± 0.2	0.5 ± 0.1	0.010 ± 0.004	8 ± 1	17 ± 2	98.1 ± 0.3	98.6 ± 0.1
12НТ	9.3 ± 0.4	6.8 ± 0.5	1.8 ± 0.2	0.03 ± 0.01	11 ± 2	20 ± 1	98 ± 1	99.0 ± 0.3

При фильтрации нефти и растворов нефти в толуоле с концентрацией 10 и 100 г/л мембрана 12НТ демонстрировала более высокие значения проницаемости (в 1.3–3.6 раза), чем мембрана 12ДТ, что объясняется более высоким МРР и связностью транспортных пор. При этом задерживающая способность по асфальтенам обеих мембран при фильтрации нефти и раствора нефти в толуоле с концентрацией выше 100 г/л выше 95%, что свидетельствует о высокой эффективности таких мембран для выделения асфальтенов из нефти.

Для исследования изменения состава легкой части нефти и растворов нефти в толуоле был использован газохроматографический анализ. Изменения состава образцов фильтрации нефти и растворов нефти в толуоле с помощью ГХ-ПИД оценивали с использованием метода “отпечатков пальцев”.

Как видно на рис. 4, все хроматограммы образцов, полученных в процессе фильтрации на мемbrane 12ДТ и 12НТ, показывают компоненты вплоть до гексатриаконана, при этом не происходит обеднения пермеата легкими компонентами нефти. Это говорит о том, что в ходе задерживания тяжелых компонентов нефти низкомолекулярные

компоненты свободно проходят через поры мембраны.

Загрязнение мембран и разработка методов их регенерации являются важнейшими проблемами, решение которых существенно повышает эффективность их применения в реальных технологических процессах [51]. Для оценки устойчивости мембран к засорению в процессе ультрафильтрации нефти и нефтяных растворов определяли значения TFR, RFR, IFR и FRR рассчитывали на основе данных потока (рис. 5). Увеличение содержания нефти в фильтруемой смеси приводило к увеличению общего засорения (параметр TFR), так как увеличивалась концентрация агрегатов асфальтенов и вязкость раствора, что влияло на снижение потока пермеата (рис. 5а). При фильтрации нефти общее засорение обеих мембран достигало более 99.9% за счет образования на поверхности мембран смолисто-асфальтенового слоя. При исследовании параметров RFR (рис. 5в) и IFR (рис. 5г) видно, что основной вклад в общее засорение мембран 12НТ и 12ДТ вносит именно обратимое засорение. Это говорит о том, что снижение проницаемости в большей степени вызвано концентрационной поляризацией и образованием гель-слоя на

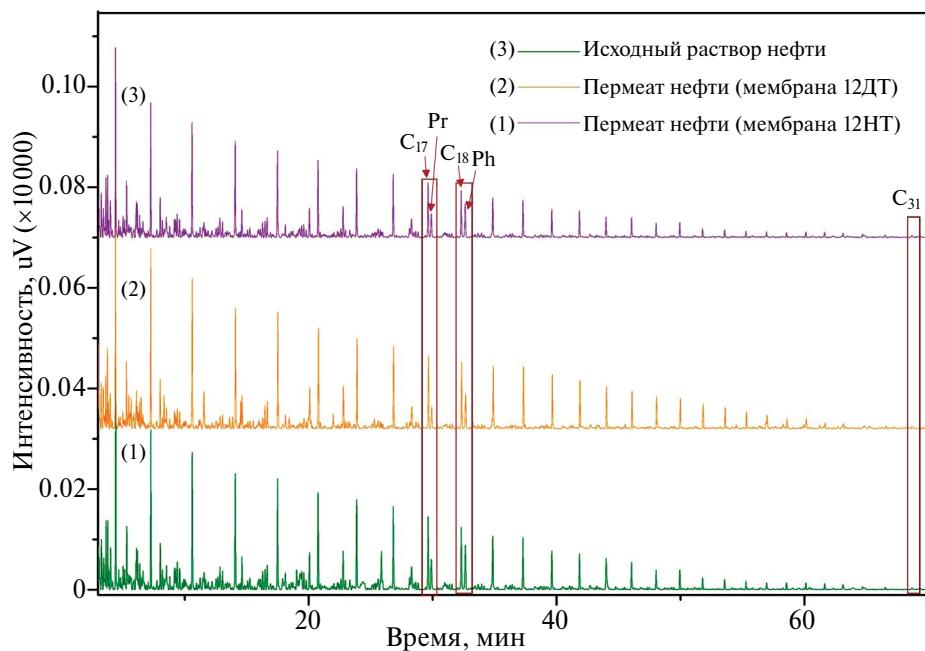


Рис. 4. Сравнение хроматограмм образцов пермеата нефти при фильтрации через мембранны 12ДТ и 12НТ и хроматограммы исходного раствора нефти, полученных методом отпечатков пальцев.

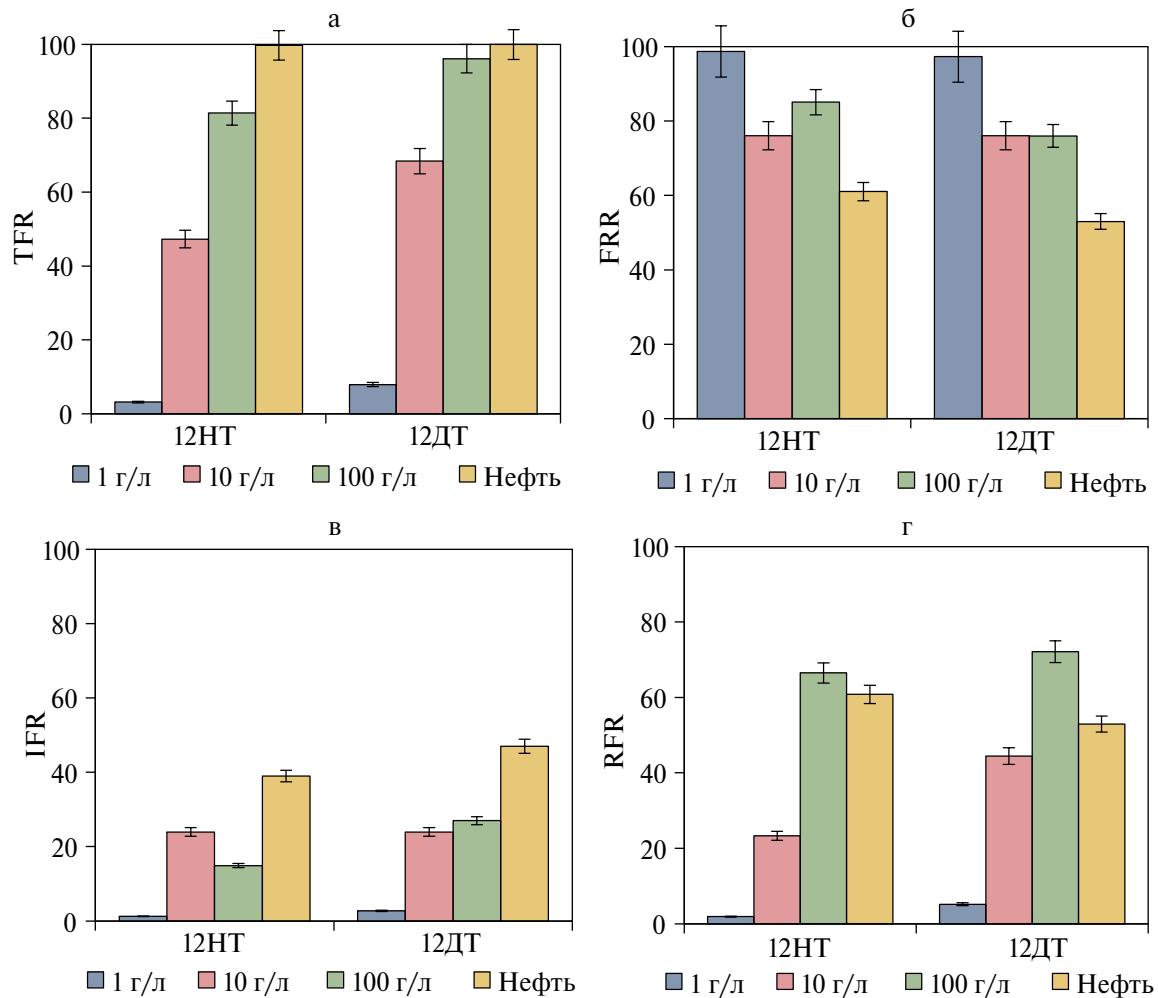


Рис. 5. Параметры засорения мембран при фильтрации нефти и растворов нефти в толуоле: (а) – общее засорение; (б) – восстановление потока; (в) – необратимое засорение; (г) – обратимое засорение.

поверхности мембран, которые обычно ассоциируются с обратимым засорением, а не блокированной пор, которая может быть необратимой. Однако для мембраны 12ДТ значения необратимой компоненты засорения выше, чем у мембраны 12НТ. После промывки ячейки от чистой нефти при фильтрации толуола мембрана 12НТ восстанавливалась 61% от исходной проницаемости (параметр FRR), а в случае 12ДТ – только 53% от исходной проницаемости, что указывает на большую устойчивость к засорению мембранны 12НТ.

Для подтверждения засорения мембран были исследованы их поверхности до и после фильтрации раствора с концентрацией 100 г/л нефти в толуоле методом ИК-НПВО. На рис. 6 показан ИК-спектр более засоренной мембраны 12ДТ. Можно видеть, что присутствуют все полосы, характеризующие сополимер поли(акрилонитрил-со-метилакрилат): валентные колебания CH проявляются в области 2930–2850 cm^{-1} , нитрильной группы C≡N при 2243 cm^{-1} , деформационные C–H при

~1453 и 1374 cm^{-1} , смешанные C–H и маятниковые CH2 в области 1040–1080 cm^{-1} и слабые полосы поглощения при 1228 и 777 cm^{-1} , валентные колебания C=O при 1731 cm^{-1} , смешанные валентные C–O и деформационные от C=O и C–O в области 1250–1000 cm^{-1} от метилакрилата [33, 52]. Полоса в области 1630–1670 cm^{-1} , предположительно, вызвана асимметричной растягивающей вибрацией – COO групп [53]. Широкая полоса в области 3700–3600 cm^{-1} вызвана растягивающей вибрацией O–H группы, что указывает на остаточное содержание воды или спирта на поверхности мембраны.

Для сравнения спектров произвели нормирование спектров по нитрильной группе, как в работе [33], так как известно, что C≡N группа при отсутствии нагревания не должна претерпевать изменений в процессе фильтрации. На ИК-спектре мембранны до и после фильтрации наблюдаются некоторые изменения, связанные с засорением мембранны алифатическими (2957 cm^{-1} , 2924 cm^{-1} , 2854 cm^{-1} , 1453 cm^{-1}) и ароматическими (802 cm^{-1})

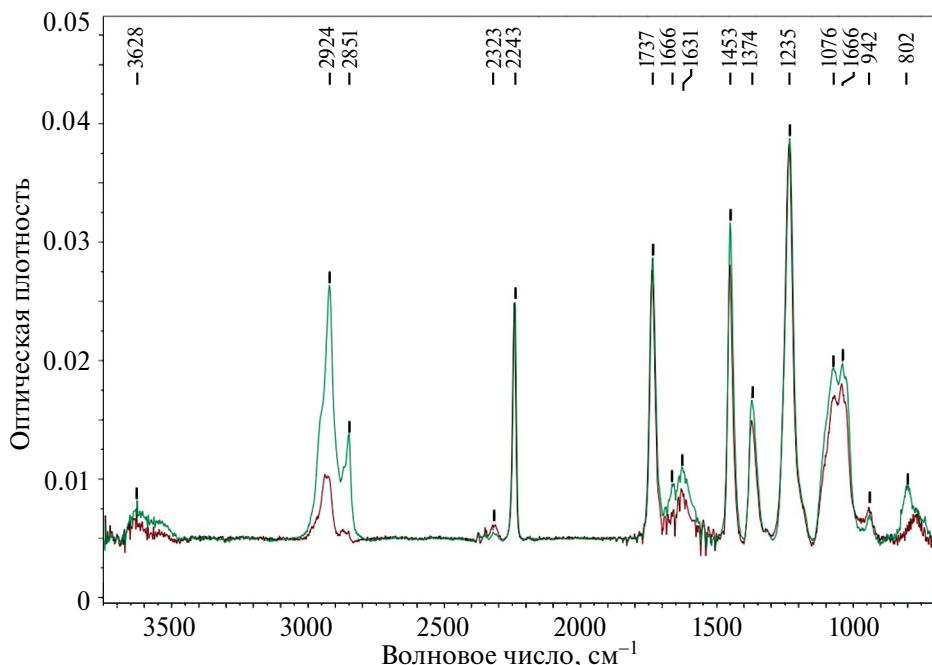


Рис. 6. ИК-спектр поверхности мембраны 12ДТ до и после фильтрации раствора 100 г/л масла в толуоле.

соединениями. ИК-спектр поверхности мембраны 12НТ до и после фильтрации раствора 100 г/л нефти в толуоле характеризовался такими же преобразованиями. Это говорит о том, что основными компонентами, засоряющими мембрану, являются соединения, содержащие алкильные цепи и дизамещенные ароматические группы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе были получены ультрафильтрационные ПАН-мембранны с добавлением в формовочный раствор ТГФ. При исследовании термодинамического сродства между сополимером и ТГФ с помощью параметров растворимости Хансена было установлено, что ТГФ является плохим растворителем, однако его можно использовать в качестве второго компонента смешанного растворителя на основе ДМСО или НМП. Показано, что ДМСО и его смесь с ТГФ имеют более высокое термодинамическое сродство к этому полимеру, чем НМП. Было установлено, что максимально возможное содержание ТГФ в смеси с НМП, обеспечивающее растворение полимера, составляет 40 мас.%, а в случае раствора с ДМСО – 50 мас.%. При исследовании влияния добавления ТГФ в формовочный раствор на его вязкость показано, что увеличение содержания ТГФ в приготовленном с использованием НМП растворе приводило к уменьшению его вязкости от ~63.1 до ~29.0 Па·с, а в растворе, приготовленном с использованием ДМСО от ~57.1 до ~18.6 Па·с. Добавление ТГФ в раствор также приводило к уменьшению среднего размера пор получаемых мембран:

средний размер пор у мембраны, полученной с использованием смешанного растворителя, содержащего ДМСО и ТГФ (12НТ) составил 13.7 нм, а у мембраны, полученной с использованием смешанного растворителя, содержащего НМП и ТГФ (12ДТ) – 18.9 нм. При этом происходило снижение проницаемости по воде и толуолу. Задерживание по асфальтенам обеих мембран при фильтрации нефти и раствора нефти в толуоле с концентрацией 100 г/л составила выше 95%, что говорит высокой эффективности таких мембран для выделения асфальтенов из нефти. Также анализ состава исходной смеси, пермеата и ретентата, полученных при фильтрации нефти и растворов нефти в толуоле, методом ГХ показало отсутствие обеднения пермеата легкими компонентами нефти. При фильтрации нефти и растворов нефти в толуоле с концентрациями 10 и 100 г/л на мемbrane 12НТ значения проницаемости разделяемой смеси в 1.3–3.6 раза были выше, чем у мембраны 12ДТ, что объясняется более высоким МРР и связностью транспортных пор. При исследовании параметров засорения было показано, что мембрана 12НТ является менее подвержена засорению, чем мембрана 12ДТ. При этом после фильтрации растворов нефти в толуоле промывка мембраны 12НТ позволила восстанавливать 76–99% потока чистого толуола и до 61% после фильтрации нефти без разбавления, что говорит о хорошей устойчивости мембраны к засорению. Исследование поверхности мембран до и после фильтрации с помощью ИК-спектроскопии показало, что засорение мембраны происходит алифатическими и ароматическими соединениями.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследования выполнены при финансовой поддержке РНФ в рамках проекта 24–29–00851.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kammakakam I., Lai Z.* // Chemosphere. 2023. V. 316. P. 137669–137691.
2. *Chisca S., Musteata V.-E., Zhang W., Vasylevskyi S., Falca G., Abou-Hamad E., Emwas A.-H., Altunkaya M., Nunes S.P.* // Science. 2022. V. 376. № 6597. P. 1105–1110.
3. *Shiohara A., Prieto-Simon B., Voelcker N.H.* // Journal of Materials Chemistry B. 2021. V. 9. P. 2129–2154.
4. *Yadav D., Karki S., Ingole P.G.* // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2022. V. 10. P. 108109.
5. *Chikkatti B.S., Sajjan A.M., Banapurmath N.R.* // Materials Advances. 2023. V. 4. P. 6192–6198.
6. *Chikkatti B.S., Kanaki L.S., Sajjan A.M., Banapurmath N.R., Umarfarooq M.A., Hosmath R.S., Badruddin I.A., Arabi A.I.A., Kamangar S.* // Polymers 2024. V. 16. P. 2184.
7. *Agboola O., Fayomi O.S.I., Ayodeji A., Ayeni A.O., Alagbe E.E., Sanni S.E., Okoro E.E., Moropeng L., Sadiku R., Kupolati K.W., Oni B.A.* // Membranes 2021. V. 11. P. 139.
8. *Yong W.F., Zhang H.* // Progress in Materials Science. 2021. V. 116. P. 100713.
9. *Grushevenko E.A., Borisov I.L., Volkov A.V.* // Petroleum Chemistry. 2021. V. 61. P. 959–976.
10. *Golubev G.S., Volkov V.V., Borisov I.L., Volkov A.V.* // Current Opinion in Chemical Engineering. 2022. V. 36. P. 100788.
11. *Olasupo A., Suah F.B.M.* // Journal of Hazardous Materials. 2021. V. 406. P. 124317.
12. *Magomedov R.N., Pripakhaylo A.V., Maryutina T.A., Shamsullin A.I., Ainullov T.S.* // Russian Journal of Applied Chemistry. 2019. V. 92. № 12. P. 1634–1648.
13. *Kutowy O., Guerin P., Tweddle T., Woods J.* // Proc. 35th Can. Chem. Eng. Conf. 1985. V. 1. P. 241.
14. *Kutowy O., Tweddle T.A., Hazlett J.D.* // Patent № US4814088A United States.
15. *Ramirez-Corredores M.M.* The science and technology of unconventional oils: finding refining opportunities. Academic press. 2017. P. 41.
16. *Duong A., Chattopadhyaya G., Kwok W., Smith K.* // Fuel. 1997. V. 76. № 9. P. 821.
17. *Юшкін А.А., Балынін А.В., Небесская А.П., Ефімов М.Н., Муратов Д.Г., Карпачева Г.П.* // Мембранные и мембранные технологии. 2023. Т. 13. № 6. С. 521–534.
18. *Ashhari M., Ashrafizadeh S.N., Bayat M.* // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2012. V. 82–83. P. 44–49.
19. *Ching M.J.T.M., Pomerantz A.E., Andrews A.B., Dryden P., Schroeder R., Mullins O.C., Harrison C.* // Energy & Fuels. 2010. V. 24. № 9. P. 5028.
20. *Yushkin A., Basko A., Balynin A., Efimov M., Lebedeva T., Ilyasova A., Pochivalov K., Volkov A.* // Polymers. 2022. V. 14. P. 4603.
21. *Юшкін А.А., Балынін А.В., Небесская А.П., Ефімов М.Н., Бахтін Д.С., Баскаков С.А., Канатьєва А.Ю.* // Мембранные и мембранные технологии. 2023. V. 13. № 4. P. 331–344.
22. *Yushkin A.A., Balynin A.V., Nebesskaya A.P., Chernikova E.V., Muratov D.G., Efimov M.N., Karpacheva G.P.* // Membranes. 2023. V. 13. № 9. P. 775.
23. *Rodriguez C., Sarrade S., Schrive L., Dresch-Bazile M., Paolucci D., Rios G.M.* // Desalination. 2002. V. 144. № 1. P. 173–178.
24. *Mynin V.N., Smirnova E.B., Katsereva O.V., Komyagin E.A., Terpugov G.V., Smirnov V.N.* // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2004. V. 40. № 5. P. 345–350.
25. *Song G.J., Seo Y.C., Pudasainee D., Kim I.T.* // Waste Management. 2010. V. 30. № 7. P. 1230–1237.
26. *Sarrade S., Schrive L., Gourguillon D., Rios G.M.* // Application to used oil regeneration. Separation and Purification Technology. 2001. V. 25. № 1. P. 315–321.
27. *Федосов С.В., Маркелов А.В., Соколов А.В., Осадчий Ю.П.* // Мембранные и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 5. С. 341–350.
28. *Shi T.P., Hu Y.X., Xu Z.M., Su T., Wang R.A.* // Industrial & engineering chemistry research. 1997. V. 36. № 9. P. 3988–3992.
29. *Cao Y., Yan F., Li J., Liang X., He B.* // Desalination and Water Treatment. 2009. V. 11. № 1–3. P. 73–80.
30. *Rouzegari F., Sargolzaei J., Ramezanian N.* // Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects. 2024. V. 46. P. 16897–16912.
31. *Widodo S., Khoiruddin K., Ariono D., Subagjo S., Wenten I.G.* // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2020. V. 8. № 3. P. 103789.
32. *Zhu H., Chen K., Sun G., Zhao W., Jiang Q., Xiao C.* // Journal of Water Process Engineering. 2023. V. 55. P. 104163.
33. *Nebesskaya A., Kanatseva A., Borisov R., Yushkin A., Volkov V., Volkov A.* // Polymers. 2024. № 16. P. 2910.
34. *Юшкін А.А., Балынін А.В., Нехаев А.И., Волков А.В.* // Мембранные и мембранные технологии. 2021. Т. 11. № 2. С. 155–162.

35. *Marbelia L., Mulier M., Vandamme D., Muylaert K., Szymczyk A., Vankelecom I.F.* // *Algal Research.* 2016. V. 19. P. 128–137.
36. *Scharnagl N., Buschatz H.* // *Desalination.* 2001. V. 139. № 1–3. P. 191–198.
37. *Lohokare H., Bhole Y., Taralkar S., Kharul U.* // *Desalination.* 2011. V. 282. P. 46–53.
38. *Barbier J., Marques J., Caumette G., Merdrignac I., Bouyssiere B., Lobinski R., Lienemann C.-P.* // *Fuel Processing Technology.* 2014. V. 119. P. 185–189.
39. *Marques J., Merdrignac I., Baudot A., Barré L., Guillaume D., Espinat D., Brunet S.* // *Oil & Gas Science and Technology-Revue de l'IFP.* 2008. V. 63. № 1. P. 139.
40. *Moghadassi A.R., Bagheripour E., Hosseini S.M.* // *Journal of Applied Polymer Science.* 2017. V. 134. № 26. P. 44993.
41. *Xu Y., Tognia M., Guo D., Shen L., Li R., Lin H.* // *Journal of Colloid and Interface Science.* 2019. V. 546. P. 251–261.
42. *Yushkin A., Balynin A., Efimov M., Pochivalov K., Petrova I., Volkov A.* // *Membranes.* 2022. V. 12. № 5. P. 523.
43. *Kim I.C., Yun H.G., Lee K.H.* // *Journal of Membrane Science.* 2002. V. 199. № 1–2. P. 75–84.
44. *Xu Y., Tognia M., Guo D., Shen L., Li R., Lin H.* // *Journal of colloid and interface science.* 2019. V. 546. P. 251–261.
45. *Barth C., Goncalves M.C., Pires A.T.N., Roeder J., Wolf B.A.* // *Journal of Membrane Science.* 2000. V. 169. № 2. P. 287–299.
46. *Юшкин А.А., Балынин А.В., Нехаев А.И., Волков А.В.* // *Мембранные и Мембранные Технологии.* 2021. Т. 11. № 2. С. 155–162.
47. *Saini B., Sinha M. K., Dey A.* // *Process Safety and Environmental Protection.* 2022. V. 161. P. 684–702.
48. *Shenghui L., Jintuan Z., Haotian J., Zhou J.* // *Journal of Membrane Science.* 2023. V. 687. P. 122051.
49. *Saini B., Khuntia S., Sinha M.K.* // *Journal of Membrane Science.* 2019. V. 572. P. 184–197.
50. *Hansen C.M.* Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook, 2nd ed.; CRC Press: New York, NY, USA, 2007.
51. *Апель П.Ю., Велизаров С., Волков А.В., Елисеева Т.В., Никоненко В.В., Паршина А.В., Письменская Н.Д., Попов К.И., Ярославцев А.Б.* // *Мембранные и мембранные технологии.* 2022. Т. 12. № 2. С. 81–106.
52. *Bellamy L.* The Infra-Red Spectra of Complex Molecules; Springer Science & Business Media: Berlin/Heidelberg, Germany, 2013.
53. *Bao C., Yuan H., Huang F., Shi J., Hao R., Zhang Y., Chen X., Lu J.* // *Iranian Polymer Journal.* 2023. V. 32. № 10. P. 1291–1306.

Effect of Tetrahydrofuran as a Co-Solvent on the Separation Properties of Poly(Acrylonitrile-Co-Methylacrylate) Copolymer Membranes

A. P. Nebesskaya¹, *, Y. V. Shvorobey¹, A. V. Balynin¹, A. Y. Kanatieva¹, A. A. Yushkin¹, A. V. Volkov¹

¹*A. V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS (TIPS RAS), Moscow, Russia*

*e-mail: nebesskaya@ips.ac.ru

In this study, ultrafiltration PAN membranes were fabricated using the NIPS method with the addition of THF to the casting solution. Investigation of the thermodynamic affinity between the copolymer and THF using Hansen solubility parameters revealed that THF is a poor solvent. However, THF can be effectively used as a co-solvent in combination with good solvents such as DMSO and NMP. Analysis of the effect of THF addition on the viscosity of the casting solution showed that increasing the THF content reduced the viscosity, average pore size, and solvent permeability. The average pore size of the membrane prepared with NMP/THF was 18.9 nm, while that of the membrane prepared with DMSO/THF was 13.7 nm. During filtration of crude oil and oil-toluene solutions with concentrations of 10 and 100 g/L, the permeability of the separated mixtures for the NMP/THF membrane was 1.3–3.6 times higher than that of the DMSO/THF membrane. Both membranes demonstrated asphaltene rejection exceeding 95% when filtering crude oil and the 100 g/L oil-toluene solution. Following filtration of oil-toluene solutions, cleaning the NMP/THF membrane restored 76–99% of the pure toluene flux and up to 61% after filtration of undiluted crude oil, indicating good fouling resistance. Surface analysis of the membranes before and after filtration using FTIR spectroscopy revealed that fouling was caused by aliphatic and aromatic compounds.

Keywords: poly(acrylonitrile-co-methyl acrylate), membrane, ultrafiltration, asphaltenes, phase inversion, co-solvent, THF