



УДК 544.622

## ПОЛІМЕР-НЕОРГАНІЧНІ МЕМБРАНИ ДЛЯ ОТРИМАННЯ КОНЦЕНТРАТУ ТВАРИННИХ БІЛКІВ МОЛОЧНОЇ СИРОВАТКИ

Студ. В.В. Чміленко, гр. БТЕ-15

Науковий керівник, пров.н.с., д.х.н. Ю.С. Дзязько<sup>1</sup>

Науковий керівник доц., к.т.н. Ю.В. Борисенко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України

<sup>2</sup>Київський національний університет технологій та дизайну

**Мета і завдання.** Мета роботи – розробка мембран з високою продуктивністю, роздільною здатністю та стійкістю до забруднення органікою, які призначені для отримання концентрату тваринних білків молочної сироватки.

Завдання – із застосуванням потенціометричного методу оцінити вторинну пористість полімерних мембран, модифікованих неорганічною складовою.

**Об'єкт дослідження.** Полімерні ультрафільтраційні мембрани, на основі полісульфону та поліакрилонітрилу, активний шар яких містить наноккомпозит, що включає гідратований діоксид цирконію та графен. Для порівняння використовувалися мембрани, модифіковані тільки діоксидом цирконію.

Роздільча спроможність мембран (здатність затримувати колоїдні частинки) забезпечується за рахунок ультратонкого активного шару, розмір пор якого становить декілька десятків нанометрів [1]. Активний шар закріплено на макропористій підкладці, розмір пор якої знаходиться у мікронному діапазоні, підкладка забезпечує механічну стійкість мембран. Поєднання макропористої підкладки та ультратонкого активного шару надає матеріалам комплексу властивостей, необхідних для баромембранного розділення: високої швидкості фільтрації та здатності затримувати колоїдні частинки. Для надання мембранам спроможності затримувати нанорозмірні частинки, їх модифікують неорганічними іонами, наприклад, гідратованим діоксидом цирконію (ГДЦ). Проте у слабкокислому та нейтральному середовищах ступінь дисоціації функціональних груп таких іонів є незначним. Для посилення гідрофільності до неорганічного іоніту додають окислений графен (ОГ, що являє собою наночастинки моношару графіту, по периметру яких розташовані карбоксильні та фенольні групи, а поза площиною □ фенольні та епоксидні [2]) або графеноподібні матеріали (наночастинки складаються з декількох шарів).

**Методи та засоби дослідження.** Застосовували методи осадження (модифікування мембран), трансмісійної електронної мікроскопії (вивчення морфології наноккомпозиту), скануючої електронної мікроскопії (вивчення морфології мембран), потенціометричний (вимірювання мембранного потенціалу для оцінки пористості, що забезпечує роздільчу здатність), кондуктометричний (для дослідження коефіцієнту дифузії електроліту).

### **Наукова новизна та практичне значення отриманих результатів.**

Розроблено спосіб модифікування матеріалів для баромембранного розділення, який передбачає утворення наноккомпозиту ГДЦ □ ОГ у порах активного шару полімерних мембран, із застосуванням потенціометричного методу встановлено розмір пор, утворених наноккомпозитом (НЗ нм). Встановлено, що додавання ОГ до неорганічного наповнювача призводить до збільшення швидкості дифузії іонів. Враховуючи це, спосіб модифікування може бути застосований й для іонообмінних мембран та іонітів. Композиційні мембрани рекомендується використовувати для переробки рідин біогенного походження, наприклад, для виготовлення концентрату білків з молочної сироватки.

### **Результати дослідження.**



Різницю потенціалів двох хлорсрібних електродів вимірювали у розчинах NaCl: концентрація розчину з однієї сторони мембрани становила 0.1 М, а з іншої  $\square$  варіювалася в інтервалі 0.005  $\square$  0.05 М. Мембранний потенціал ( $E_m$ ) був меншим за теоретично розраховану величину, що вказувало на неідеальну зарядову селективність мембран. Варіювали також концентрації розчинів по обидві сторони мембрани таким чином, щоб їх співвідношення дорівнювало 2: мінімальна концентрація розчину, який використовувався, становила 0.005 М, а максимальна  $\square$  0.1 М. У цьому випадку в області високих концентрацій мембранний потенціал досягав 13-15.5 мВ, ця величина є нижчою за теоретично розраховану (18 мВ). Розраховано числа переносу ( $t$ ) за формулою [3]:

$$E_m = (2t - 1) \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_2}{a_1}, \quad (1)$$

тут  $R$   $\square$  універсальна газова стала,  $T$   $\square$  температура,  $z$   $\square$  заряд,  $F$   $\square$  стала Фарадея,  $a$   $\square$  активність іонів. Збільшення чисел переносу з концентрацією розчину (рис. 1а) обумовлено, вірогідно, більшим вмістом протиіонів  $\text{Na}^+$  у дифузій складовій внутрішньопорового подвійного електричного шару (ВПЕШ) в області високих концентрацій, в області низьких концентрацій, вочевидь, збільшується концентрація іонів  $\text{Cl}^-$ , що зумовлено амфотерними властивостями ГДЦ. При цьому ОГ подавляє аніоноомінну спроможність ГДЦ: мембранний потенціал становить 12.6 - 13.6 мВ, а введення ОГ підвищує його до 13.6 - 15.7 мВ. Екстраполяція залежності чисел переносу від концентрації електроліту на  $t=1$  дозволяє отримати концентрацію, яка відповідає перекирванню ВПЕШ. Із цієї величини можна розрахувати товщину дифузій складової ВПЕШ та розмір пор, які визначають зарядову селективність (НЗ нм). Експериментальна перевірка отриманих даних становить предмет подальших досліджень.

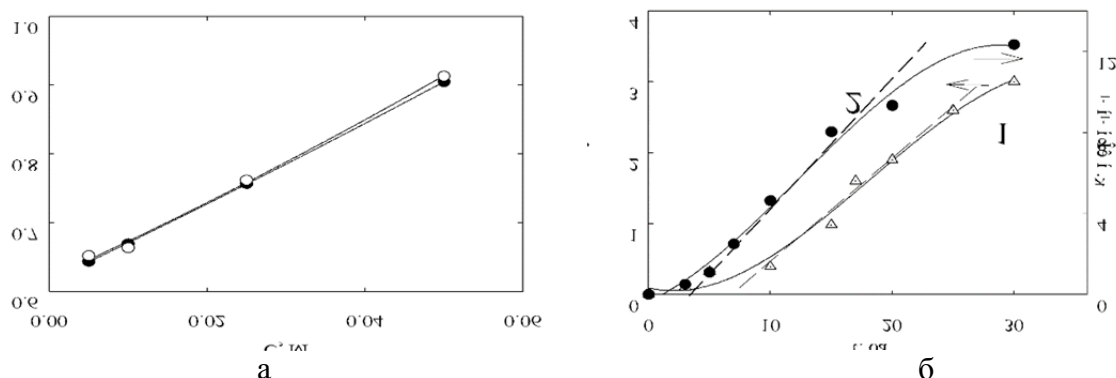


Рис.1 Залежності чисел переносу протиіонів від концентрації розчину по одну сторону мембрани, концентрація розчину з іншої сторони  $\square$  0.1 М (а), електропровідності розчину, який утворюється при дифузії через мембрану розчину LiCl (б). Поліакрилонітрилова мембрана модифікована гідратованим діоксидом цирконію (1) та його наноккомпозитом з ОГ (2).

Встановлено, що присутність ОГ у мембрані сприяє збільшенню швидкості дифузії електроліту (з однієї сторони мембрани знаходився 0.1 М розчин NaCl або LiCl), а з іншої  $\square$  деіонізована вода).

**Ключові слова.** Органо-неорганічні мембрани, гідратований діоксид цирконію, графен, наноккомпозит, зарядова селективність.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Мулдер М. Введение в мембранную технологию / Марсель Мулдер : пер. с англ. А. Ю. Алентьева, Г. П. Ямпольской, под ред. Ю. П. Ямпольского, В. П. Дубяги.  $\square$  М: Мир, 1999.  $\square$  513 с.
2. The mechanics of graphene nanocomposites: A review / R.J. Young, I.A. Kinloch, L. Gong, K.S. Novoselov // *Composites Sci. Technol.*  $\square$  2012.  $\square$  V. 72, N 12:  $\square$  P. 1459-1476.
3. Tanaka Y. Ion Exchange Membranes: Fundamentals and Applications / Yosinobu Tanaka.  $\square$  Amsterdam: Elsevier, 2007.  $\square$  546 p.