

Санкт-Петербургский государственный университет

ЛЯМИН Владислав Павлович

Выпускная квалификационная работа

Оптимизация процесса первапорационного разделения смеси изопропанол-вода с помощью новых первапорационных мембран на основе композитов альгинат натрия/фуллеренол

Уровень образования: бакалавриат

Направление *04.03.01 «Химия»*

Основная образовательная программа *СВ.5014.2017 «Химия»*

Профиль Аналитический

Научный руководитель:
к.х.н., старший преподаватель
Института Химии СПбГУ,
Дмитренко Мария Евгеньевна

Рецензент:
д.х.н., профессор кафедры
химии твёрдого тела, Институт
Химии СПбГУ,
Семёнов Константин
Николаевич

Санкт-Петербург
2021

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	6
1.1. Методы разделения и концентрирования	6
1.2. Мембранные методы разделения и их классификация	6
1.2.1. Баромембранные процессы	7
1.2.2. Электромембранные процессы	9
1.2.3. Термомембранные процессы	10
1.2.4. Диффузионные процессы	11
1.3. Применение первапорации в гибридных процессах	13
1.3.1. Дистилляция + первапорация	13
1.3.2. Реакция + первапорация	13
1.3.3. Перапорация в проточно-инжекционном анализе	14
1.4. Методы анализа исходной смеси и пермеата	14
1.4.1. Рефрактометрия	14
1.4.2. Газовая хроматография	16
1.5. Перапорационные мембраны на основе альгината натрия (АН)	18
1.6. Фуллеренол в качестве модификатора полимерных мембран	20
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	24
2.1. Материалы	24
2.2. Приготовление мембран	24
2.2.1. Диффузионные мембраны	24
2.2.2. Композиционные мембраны	24
2.2.3. Сшивание мембран	25
2.3. Методы исследования мембран	26
2.3.1. Исследование структуры и физико-химических свойств	26
2.3.1.1. ИК-Фурье спектроскопия	26
2.3.1.2. Сканирующая электронная микроскопия	26
2.3.1.3. Атомно-силовая микроскопия	27
2.3.1.4. Эксперименты по набуханию	27
2.3.2. Исследование транспортных свойств	27
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	30
3.1. Структура и физико-химические свойства АН мембран	30
3.2. Транспортные характеристики АН мембран	39
3.3. Сравнение с ранее описанными АН мембранами	46
ВЫВОДЫ	48

БЛАГОДАРНОСТИ.....	50
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	51

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день действительно актуальной стала проблема загрязнения окружающей среды. В связи с этим разработки в области мембранных технологий, которые относятся к процессам устойчивого развития, являются крайне важным направлением в научных исследованиях и промышленности. Мембранные процессы разделения имеют много преимуществ по сравнению с традиционными процессами разделения, а именно: экологичность, высокая селективность и производительность, низкая энергоемкость, легкость автоматизации, непрерывность разделения, компактность и простота оборудования. Благодаря данным преимуществам мембранные процессы являются перспективными для промышленного применения.

Одним из наиболее перспективных мембранных методов разделения жидких смесей низкомолекулярных соединений является первапорация. Использование первапорации позволяет легко и эффективно разделять азеотропные смеси, смеси изомеров, а также смеси близкипящих и термически нестабильных веществ без применения дополнительных реагентов, что выгодно отличает данный метод от традиционных методов разделения, таких как перегонка, дистилляция и ректификация [1]. Первапорация нашла широкое применение в обезвоживании (дегидратации) растворителей, например, спиртов, эфиров и др. [2]. Дегидратация спиртов крайне важна в энергетической промышленности, так как они являются отличной заменой бензину в качестве альтернативного топлива, в частности такие спирты как этанол и бутанол [3]. Безводные чистые спирты также находят применение в биохимии и фармацевтике, например изопропанол рекомендуется для концентрирования, очистки и выделения ДНК в качестве оптимального экстрагента [4]. Простые спирты, например, этанол, изопропанол используются в качестве полярных протонных растворителей в химической промышленности и лабораторных исследованиях и в качестве основных компонентов антисептика в медицине. Быстрое развитие первапорации приводит к необходимости разработки новых мембранных материалов с улучшенным комплексом свойств и созданию на основе их мембран с заданными характеристиками для более эффективного разделения.

Одним из наиболее перспективных способов решения данной проблемы является модификация хорошо известного полимера углеродными наночастицами с целью создания мембран со смешанной матрицей (МСМ), сочетающих в себе свойства

полимера и модификатора. В этой работе в качестве «зеленой» полимерной основы был выбран биополимер альгинат натрия (АН), а в качестве модификатора и сшивающего агента было выбрано водорастворимое производное фуллерена – полигидроксилированный фуллерен (фуллеренол).

Таким образом, целью данного исследования является оптимизация процесса первапорационной дегидратации изопропанола посредством разработки новых диффузионных и композиционных мембран на основе альгината натрия, модифицированного фуллеренолом.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Методы разделения и концентрирования

Для аналитической химии методы разделения гомогенных смесей представляют большой интерес, их создание и совершенствование является актуальной задачей химиков-аналитиков наравне с разработкой и совершенствованием методов идентификации и определения аналитов. Существует широкий ряд методов, позволяющих разделять гомогенные смеси. Данные методы классифицированы на основе проявляемых при разделении характеристических свойств: образование фазы в новом агрегатном состоянии (вымораживание, дистилляция, ректификация, перекристаллизация и т.д.), межфазное распределение в определенной системе фаз (хроматографические методы разделения), изменение направления и скорости пространственного перемещения в пределах одной фазы в скалярном поле (электрофорез), индуцированный перенос из одной фазы в другую через разделяющую их третью фазу (мембранные методы анализа), а также на комбинации характеристических свойств [5]. Общая тенденция к оснащению и автоматизации химического анализа вызвала растущий интерес аналитиков к мембранным процессам разделения, применение которых может решить проблемы пробоподготовки в лабораторных и промышленных анализаторах, независимо от сложности принципов определения веществ [6]. Мембранные методы имеют много преимуществ перед традиционными методами разделения: экономическая эффективность, высокая производительность, непрерывность. Также, мембранные методы часто используют в гибридных (совмещенных) процессах, объединяющих мембранное разделение и традиционные методы разделения, например, дистилляцию [7]. Гибридные системы снижают энергозатраты, улучшают эффективность и производительность разделения и позволяют проводить разделение, которое невозможно или тяжело проводить при других условиях [8].

1.2. Мембранные методы разделения и их классификация

Мембранные методы разделения – это методы разделения компонентов жидких и газообразных смесей, в которых используется мембрана, пропускающая только целевые вещества [9] (рис. 1). Транспорт веществ через мембрану может быть достигнут путем приложения движущей силы (давления, температуры, концентрации, электрического потенциала) через мембрану.

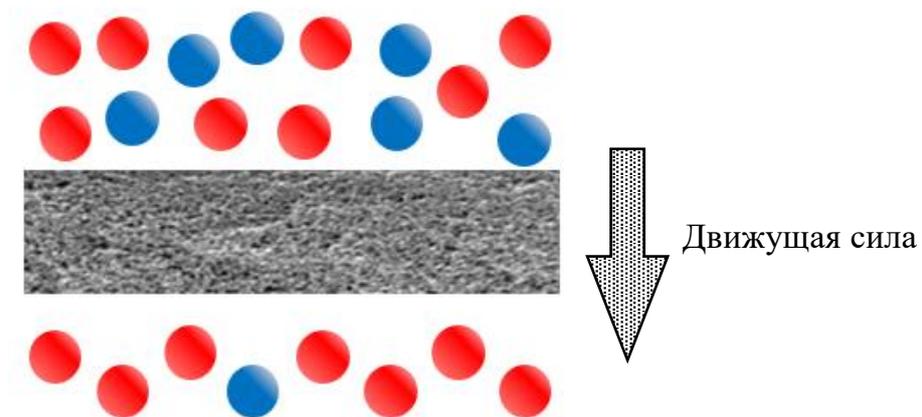


Рисунок 1. Схема мембранного разделения двухкомпонентной системы

Мембранные процессы можно классифицировать в соответствии с движущими силами процесса [10]:

1. баромембранные процессы, основанные на перепаде давления (микрофильтрация, ультрафильтрация, нанофильтрация, обратный осмос, пьезодиализ, газоразделение с пористыми мембранами);
2. электромембранные процессы, основанные на градиенте электрического потенциала (электродиализ, электроосмос);
3. термомембранные процессы, основанные на градиенте температуры (термоосмос, мембранная дистилляция);
4. диффузионные процессы, основанные на градиенте концентрации/активности (диализ, газоразделение, разделение жидкими мембранами, первапорация).

1.2.1. Баромембранные процессы

Баромембранные процессы – это мембранные процессы, осуществляемые за счет перепада давления. Под влиянием движущей силы, т.е. приложенного давления, растворитель и молекулы некоторых растворенных веществ проникают через мембрану, тогда как другие молекулы или частицы в различной мере задерживаются мембраной [11]. Каждый из данных процессов имеет применение в науке и промышленности. Сегодня существует ряд различных баромембранных процессов:

1. Микрофильтрация;
2. Ультрафильтрация;
3. Нанофильтрация;
4. Обратный осмос;

5. Пьезодиализ;
6. Газоразделение с пористыми мембранами.

Микрофильтрация – это метод мембранного разделения, используемый для удаления частиц микронного размера, таких как бактерии, дрожжевые клетки, коллоиды и частицы дыма, из суспензий или газов. В процессе используются мембранные фильтры с порами размером примерно от 0,1 до 10 мкм, которые проницаемы для жидкости, но задерживают частицы, вызывая разделение [12]. Микрофильтрация широко используется в пищевой промышленности (осветление вина, соков), в промышленной водоподготовке (очистка сточных вод, обработка минеральных вод), в медицине и фармацевтике (отделение плазмы от крови для терапевтических и коммерческих целей), в биотехнологических отраслях микрофильтрация касается таких приложений, как переработка и сбор клеток, отделение рекомбинантных белков от клеточного мусора и очистка технологических потоков [13].

Ультрафильтрация – метод мембранного разделения, в котором используются мембраны с размером пор от 0,01 до 0,1 мкм. Реализация данного метода требует избыточное давление от 2 до 10 атм. С помощью ультрафильтрации можно отделить белки, крупные биомолекулы, эмульгированные масла, коллоиды, эмульсии и другие высокомолекулярные соединения из воды или иной жидкой среды [14]. Коммерческие применения ультрафильтрации многочисленны и находятся в самых разных областях. Данный метод активно применяется при водоподготовке [15], в пищевой промышленности [16], нефтепереработке [17].

Обратный осмос – баромембранный процесс, позволяющий проводить разделение истинных растворов, т.е. отделение частиц с молекулярной массой менее 10 Да. Рабочее давление данного метода составляет 10-100 бар. С помощью обратного осмоса можно очищать жидкость от растворенных ионов и малых молекул [18]. Обратный осмос применяется главным образом для опреснения воды и обработки сточных вод. Помимо этого данный метод нашел применение в пищевой промышленности (концентрирование соков, обработка молочной продукции, удаление этанола из сброженных напитков) и в области разделения смесей органических веществ, например, этанола и циклогексана, бензола и толуола [19].

Наночислтрация – это мембранный метод разделения, который позволяет отделять труднорастворимые соли и крупные органические молекулы размером 0,5-10 нм от жидкости (воды, сточных вод или промышленных технологических жидкостей) [20]. Применяется наночислтрация в области между способностями ультрафислтрации и обратного осмоса, например, для отделения многозарядных ионов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} и др.) и других небольших молекул, например, органических красителей или сахаров. Наночислтрация находит применение в пищевой, фармацевтической, химической промышленности, в биотехнологии, в водообработке, металлургии и др. [21].

Пьезодиализ – процесс разделения растворов электролитов под действием градиента давления на мозаичной мембране. С помощью пьезодиализа удаляют соль из воды, а не наоборот, как при обратном осмосе. В данном процессе используются так называемые мозаичные мембраны. Эти мембраны содержат небольшие участки, которые заряжены положительно или отрицательно, так что мембраны пронцаемы как для анионов, так и для катионов. Близкое расположение анионных и катионообменных центров внутри одной мембраны приводит к аномально высокой солевой пронцаемости по сравнению с нейтральными молекулами [22]. Принцип пьезодиализа раскрыт в рамках лабораторных исследований, но пока не нашел применений в промышленности [10].

Газоразделение с пористыми мембранами – баромембранный метод разделения газов. Для газоразделения могут использоваться как пористые, так и непористые мембраны. В случае использования пористых мембран разделение происходит за счет Кнудсеновской диффузии [23]. Кнудсеновскую диффузию можно рассматривать как вязкий поток в узких порах, т.е. в порах с диаметром, меньшим чем длина свободного пробега диффундирующих молекул. Длина свободного пробега определяется как среднее расстояние, которое проходит молекула газа, прежде чем столкнется с другой молекулой газа. Длина свободного пробега молекулы газа зависит от природы газа, температуры и давления [24].

1.2.2. Электромембранные процессы

Разделение в электромембранных процессах основано на миграции заряженных частиц через заряженные мембраны, на которые наложено электрическое поле. С помощью заряженных мембран можно регулировать транспорт ионов.

Основным и наиболее простым из этой группы методов является электродиализ. Электродиализ – это процесс переноса ионов через мембрану под действием электрического поля, приложенного к мембране. Скорость переноса ионов может изменяться подбором соответствующей силы тока. Следует отметить, что незаряженные частицы не подвержены действию движущей силы в электродиализе, поэтому их можно отделить от заряженных с помощью данного метода. В электродиализаторе используются катионообменные и анионообменные мембраны, которые заключены между двумя электродами. При наложении внешнего потенциала электрический ток переносит катионы через катионообменную мембрану к катоду и анионы в противоположную сторону через анионообменную мембрану [25]. Существует ряд модификаций электродиализа, таких как обратный электродиализ, электродиализ с биполярной мембраной, электродеионизация, мембранная емкостная деионизация и др. [26]. Электродиализ применяется в пищевой промышленности [27,28], в химической, фармацевтической и нефтеперерабатывающей промышленности [10,29].

1.2.3. Термомембранные процессы

Термомембранные процессы – мембранные процессы, в которых в качестве движущей силы является градиент температуры. На данный момент существует два хорошо разработанных термомембранных процесса: мембранная дистилляция и термоосмос. В большей степени данные методы применяются для обработки воды и водных растворов.

Мембранная дистилляция – термомембранный метод, в котором молекулы водяного пара переносятся из горячего раствора через микропористую гидрофобную мембрану за счет перепада давления паров, который обеспечивается разностью температур на сторонах мембраны [30]. Вода проникает в поры мембраны только в том случае, если давление превышает так называемую капиллярную силу, которая определяется материалом мембраны, размером пор и поверхностным натяжением воды [30]. Гидрофобная природа мембраны предотвращает проникновение водного раствора в поры, что приводит к образованию границы раздела пар/жидкость на каждом входе в поры. Поскольку мембранная дистилляция является термически управляемым процессом разделения, рабочее давление относительно низкое. Более низкое рабочее давление приводит к снижению затрат на оборудование и к повышению безопасности

процесса. Также, данный процесс имеет практически 100% эффективность разделения; он удерживает все ионы, макромолекулы, микроорганизмы или нелетучие компоненты. Кроме того, засорение мембран не является серьезной проблемой для скорости переноса, поскольку поры относительно велики по сравнению с диффузионным путем и их нелегко закупорить [31].

Поток через мембрану жидкостей или газов под действием градиента температуры известен как термоосмос. Термоосмос связан с явлением термодиффузии, который заключается в возникновении объемного потока от нагретой стороны к охлажденной [32]. Важно отметить, что между термоосмосом и мембранной дистилляцией есть существенные отличия: эффективность термоосмоса зависит от мембраны, а в случае мембранной дистилляции гидрофобная мембрана выполняет только роль барьера [3].

1.2.4. Диффузионные процессы

Транспорт в диффузионных мембранных процессах реализуется за счет самопроизвольной диффузии веществ из области с более высокой концентрацией и, соответственно, большим химическим потенциалом, в область с менее высокой концентрацией или меньшим химическим потенциалом. К диффузионным методам относятся следующие мембранные методы разделения:

1. Газоразделение с непористыми мембранами;
2. Диализ;
3. Разделение с жидкими мембранами;
4. Первапорация.

Газоразделение с непористыми мембранами – диффузионный мембранный метод разделения газов. Применение непористых мембран по сравнению с использованием пористых мембран увеличивает селективность газоразделения, но уменьшает его производительность. Транспорт газов через непористую мембрану обычно описывается механизмом «сорбции-десорбции». Данный механизм состоит из трёх стадий: селективная сорбция в мембрану, диффузия сквозь мембрану и десорбция на обратной стороне мембраны [33]. Газоразделение находит применение в отделении кислорода, азота, углекислого газа и летучих органических соединений из воздуха, отделение метана от компонентов биогаза, выделение и извлечение водорода из азота

или метана, из производственных отходов аммиачных заводов, из природного газа в нефтепереработке [34].

Диализ работает на принципах диффузии растворенных веществ и ультрафильтрации жидкостей через полупроницаемую мембрану, так называемый «диализный мешок», в который предварительно помещается раствор каких-либо крупных молекул. Молекулы, достаточно маленькие чтобы проходить через поры мембраны, например, соли, маленькие мономеры и другие небольшие молекулы, движутся от более концентрированной зоны внутри «диализного мешка» в область чистого растворителя за пределами «мешка» [35]. Диализ применяется в пищевой промышленности [35], в металлургии [36], в фармацевтике и лабораторных исследованиях [37].

Разделение жидкими мембранами заключается в последовательной реализации процессов жидкостно-жидкостной экстракции и рекстракции [10]. В нем используется раствор экстрагирующего реагента, несмешивающийся с водой, простаивающий или протекающий между двумя водными растворами (или газами), источником или исходной фазой и фазами приема или отгонки. Также в зависимости от метода может применяться полимерная или неорганическая мембрана-подложка. Жидкие мембранные системы активно изучаются исследователями в таких областях, как аналитическая, неорганическая и органическая химия; химическая инженерия, биотехнология и биомедицинская инженерия; и очистка сточных вод. Исследования и разработки в рамках этих дисциплин включают разнообразные применения технологии жидких мембран, таких как разделение газов, извлечение ценных или токсичных металлов, удаление органических соединений, разработка сенсорных устройств, извлечение продуктов ферментации и некоторых других биологических систем [38].

Первапорация объединяет в одной единичной операции избирательное проникновение веществ через мембрану с их последующим испарением. Первапорация рассматривается для более широкого коммерческого применения как средство разделения летучих жидкостей [39]. Механизм первапорации «растворение-диффузия» схож с механизмом газоразделения [40]. Происходит селективная сорбция необходимого компонента из исходной смеси, затем данный компонент диффундирует сквозь мембрану под действием движущей силы данного процесса – градиентом концентрации, – после чего происходит десорбция компонента в газовую фазу

(пермеат). Данный метод является отличной альтернативой традиционным методом разделения низкомолекулярных соединений благодаря тому, что благодаря первапорации становится возможным разделять азеотропные и изомерные смеси, смеси близкокипящих и термически неустойчивых веществ без добавления дополнительных, в том числе токсичных, агентов [41].

1.3. Применение первапорации в гибридных процессах

Первапорация часто находит применение в гибридных (совмещенных) процессах – в сочетании с другими процессами. Одними из распространенных примеров таких процессов могут быть системы «дистилляция + первапорация» [7,8] «реакция + первапорация» [42,43], и проточный анализ с использованием первапорации [44,45].

1.3.1. Дистилляция + первапорация

Использование первапорации в гибридных процессах с дистилляцией приводит к большей эффективности разделения, в особенности для азеотропных смесей, то есть именно в той области, где индивидуальное применение традиционных методов разделения не справляется [7]. Существует широкий ряд работ, посвященных дегидратации гибридным методом «первапорация + дистилляция» таких растворителей как этанол [46–48], метанол [49–51], уксусная кислота [47,52], изопропанол [53,54] и др.

1.3.2. Реакция + первапорация

Существует ряд работ по применению первапорационных мембран для смещения равновесия реакций, в том числе реакций этерификации. Авторы работы [42] продемонстрировали возможность применения первапорации в реакции этерификации уксусной кислоты с этанолом, используя коммерчески доступную первапорационную мембрану PERVAP «1005». За счет удаления из системы воды равновесие реакции смещается, и конверсия продукта увеличивается на 50-70%. Также были исследованы мембраны, модифицированные частицами катализатора реакции в работе [43]. Каталитическая мембрана была приготовлена нанесением тонкого слоя частиц катализатора (Амберлист 15 и 35) в растворе поливинилового спирта на коммерчески доступную мембрану PERVAP «1000». Данная каталитическая мембрана продемонстрировала увеличение конверсии этилацетата до 60% при 60 °С.

1.3.3. Первапарация в проточно-инжекционном анализе

Первапарация активно применяется в проточно-инжекционном анализе (метод ППИ). Метод ППИ нашел активное применение в прямом количественном определении летучих и полунлетучих аналитов в «грязных» образцах, которые могут вызвать засорение газодиффузионных мембран [44]. Аналиты при прохождении сквозь мембрану испаряются и попадают в поток газа-носителя, который уносит определяемое вещество к детектору, где происходит непосредственно определение. Таким образом определяют мышьяк (As) в виде синей молибденовомышьяковой гетерополикислоты в загрязненных эмульсиями и суспензиями водных сред при наличии мешающих определению фосфатов и силикатов [45]. Также с помощью метода ППИ определяют NH_4^+ в сложных матрицах (наличие поверхностно-активных веществ, твердых частиц). Для этого раствор пробы, обработанный NaOH, пропускали сквозь первапарационную ячейку. Пермеат попадает в акцепторный поток, который представляет собой водный раствор кислотно-основных индикаторов – крезолового красного и тимолового синего. Полученная смесь аналита и фотореагента попадает в детектор (спектрофотометр, настроенный на 590 нм). Таким образом проводится определение NH_4^+ в сложных жидких матрицах [55]. В обоих представленных примерах альтернативные методы анализа имеют определенные недостатки (длительность процесса, занижение итоговых результатов, плохая воспроизводимость), чего лишен метод ППИ.

1.4. Методы анализа исходной смеси и пермеата

В первапарации для определения содержания компонентов в исходной смеси и пермеате используются такие методы как рефрактометрия и газовая хроматография.

1.4.1. Рефрактометрия

Рефрактометрия – простой в применении способ анализа, основанный на определении относительного показателя преломления n_D , который представляет собой отношение скорости света в вакууме к скорости света в среде анализируемого раствора [56]. Для определения показателя преломления используется классический прибор – рефрактометр Аббе, схема которого изображена на рис. 2.

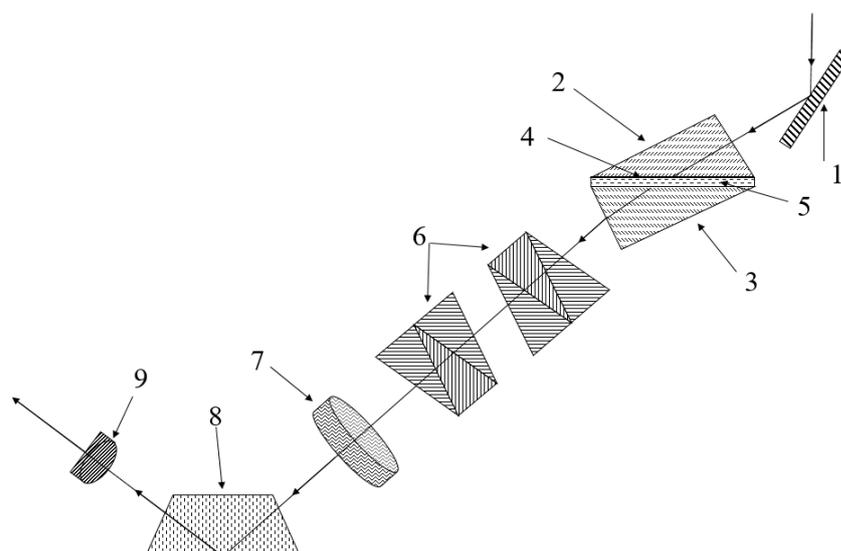


Рисунок 2. Схема рефрактометра Аббе. 1 – осветительное зеркало; 2 – вспомогательная откидная призма; 3 – основная измерительная призма; 4 – матированная грань откидной призмы; 5 – исследуемая жидкость; 6 – дисперсионные призмы Амичи компенсатора; 7 – объектив зрительной трубы; 8 – поворотная призма Дове; 9 – окуляр зрительной трубы

Значения показателя преломления зависят от длины волны света и температуры окружающей среды. Обычно используется натриевая лампа с фиксированной длиной волны, равной $\lambda = 589,3$ нм, при постоянной температуре $20\text{ }^\circ\text{C}$. При анализе смесей в широких концентрационных диапазонах, в частности смеси изопропанол/вода, используется градуировочный график, пример которого представлен на рис. 3.

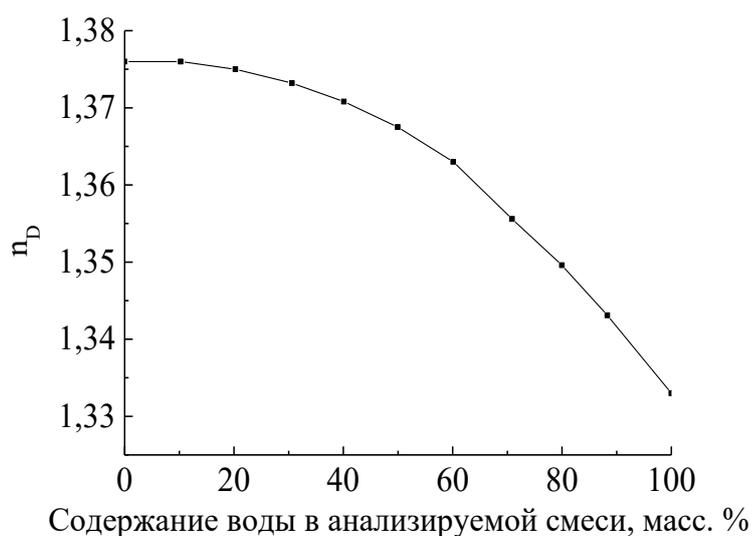


Рисунок 3. Зависимость показателя преломления n_D от содержания воды в анализируемой смеси изопропанол/вода при $20\text{ }^\circ\text{C}$

Рефрактометрия сильно осложняется при анализе трехкомпонентных и более смесей, так как приходится строить градуировочную зависимость в трех и более размерностях, соответственно. Часто даже в трехкомпонентных системах показатель преломления не может быть единственным параметром, полностью описывающим состав системы, из-за чего приходится вводить дополнительные измерения других параметров, например, плотности. Этого лишена газовая хроматография. Помимо этого в случае газовой хроматографии можно не строить градуировочную зависимость, которую необходимо время от времени проверять, а воспользоваться хорошо работающим методом внутренней нормализации.

1.4.2. Газовая хроматография

Газовая хроматография – широко используемый метод анализа летучих и термостабильных соединений. Анализируемый образец переводится в газообразное состояние и попадает в поток газа-носителя (подвижной фазой). Затем вещества начинают распределяться между неподвижной и подвижной фазами. Быстрое установление равновесия в газовой фазе в совокупности с большой площадью поверхности неподвижной фазы приводят к очень высокому разрешению (и числу теоретических тарелок) анализа. На рис. 4 представлена схема газового хроматографа. Образец быстро вводится в колонку с помощью микрошприца через силиконовый уплотнитель. Инжектор, колонку и детектор нагревают до температур, при которых образец имеет давление пара не менее 10 мм. рт. ст. – в среднем на 50 °С выше температуры кипения наиболее высококипящего вещества в образце. Температуру инжектора и детектора обычно поддерживают более высокой, чем в колонке, чтобы предотвратить конденсацию паров внутри детектора и для более быстрого перевода образца в газообразное состояние [57].

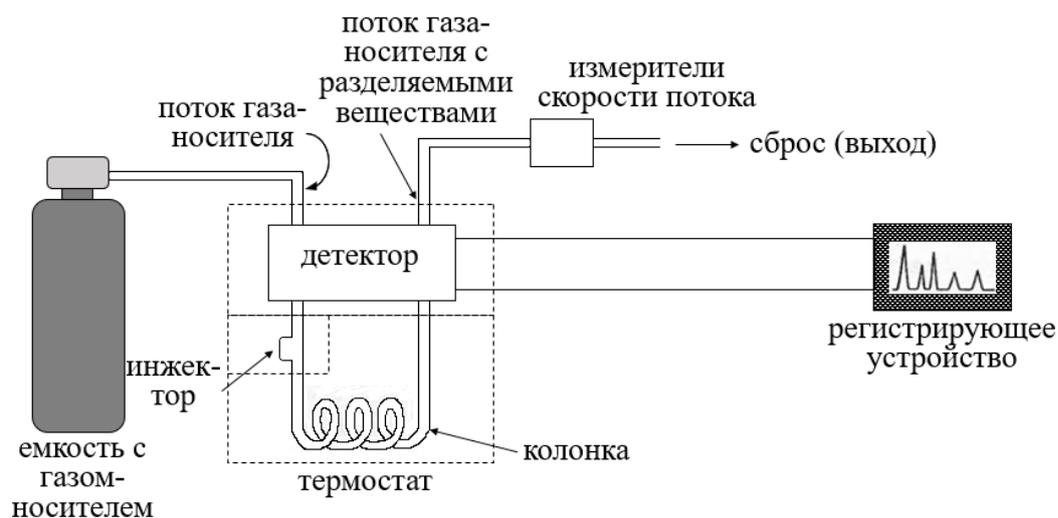


Рисунок 4. Схема газового хроматографа

Для количественных измерений используются различные методы расчета. Наиболее часто для количественного анализа редко встречающихся образцов используется метод стандартных добавок. Проводится измерение аликвоты образца, после чего в инжектор вводится аликвота образца вместе с добавкой стандарта (образца сравнения) с известной концентрацией стандарта. Увеличение площади пика при этом будет пропорционально концентрации добавленного стандарта. Также используется метод внутреннего стандарта: образец и стандарт вводится в инжектор одновременно с известным количеством такого вещества, время удерживания которого близко к времени удерживания определяемого компонента. Полученное отношение площадей пиков аналита и стандарта используют для определения концентрации определяемого компонента [57]. В рамках данной работы использовался метод внутренней нормализации, который основан на приведении к 100% суммы площадей пиков на хроматограмме. Массовые доли веществ в смесях определялись по формуле:

$$C_i = \frac{f_i \cdot P_i}{\sum_1^n f_i \cdot P_i},$$

где P_i – площадь хроматографического пика, f_i – нормировочный (градуировочный) множитель, n – число веществ в смеси.

Нормировочный множитель f_i определялся экспериментально относительно стандартного соединения. В качестве стандартного вещества был выбран изопропанол. Этот метод определения заключается в хроматографировании составленных смесей

необходимых компонентов с выбранным стандартным веществом и последующем расчете по формуле:

$$f_i = \frac{C_i / P_i}{C_{st} / P_{st}} = \frac{C_i \cdot P_{st}}{C_{st} \cdot P_i}$$

С помощью газовой хроматографии можно проводить анализ простых смесей с погрешностью 1-2 отн. % [58].

1.5. Первапорационные мембраны на основе альгината натрия (АН)

Альгинат натрия (АН) – водорастворимый биополимер, получаемый из растительных источников, а именно щелочной обработкой водорослей [59]. Структура данного полимера представлена на рис. 5.

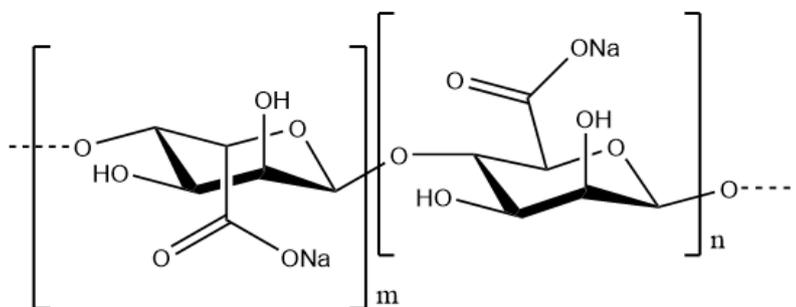


Рисунок 5. Структурная формула альгината натрия (АН) (слева – блок L-гулурановой кислоты, справа – D-маннуроновой кислоты)

Альгинат натрия – натриевая соль альгиновой кислоты, гетерополимера, образованного двумя остатками полиуроновых кислот: D-маннуроновой (справа на рис. 5) и L-гулурановой (слева на рис. 5) кислот в различных пропорциях. Данный полимер нашел активное применение в медицине в качестве антацида (компонент лекарств для лечения гастроэзофагеальной рефлюксорной болезни и других болезней желудочно-кишечного тракта) [60,61], в биомедицине (создание систем доставки лекарственных препаратов, компонент перевязочных материалов) [62,63], в пищевой промышленности в виде пищевой добавки Е401 (загустители, эмульгаторы и стабилизаторы пищевых продуктов) [64,65], в текстильной промышленности (антибактериальная обработка одежды, печать на одежде) [66,67], в косметике (уход за кожей, альгинатные маски) [68] за счет его высокой биосовместимости, растворимости в воде, низкой токсичности и способности образовывать пленки и стабильные гидрогели. Также альгинат натрия применяется в мембранных методах разделения в

качестве полиэлектролита для поверхностной модификации [69,70], в ультрафильтрации [71,72], нанофильтрации [73,74] и в первапорации [75–78].

Одним из главных недостатков немодифицированных первапорационных мембран на основе альгината натрия является неустойчивость мембран при разделении смесей с высоким содержанием воды. Для преодоления данного недостатка проводится модификация мембран различными методами, а именно сшиванием [79–81], химической модификации [82], смешиванием с другими полимерами [74,77] и разработкой мембран со смешанной матрицей (МСМ) (на основе композитов из органических и неорганических веществ) [83,84]. Для разработки МСМ на основе АН применялись различные модификаторы, такие как оксиды металлов [85], различные цеолиты [86,87], металл-органические структуры [88,89], гликоген [90] и др. Одним из наиболее эффективных методов модификации мембран является введение углеродных наночастиц в полимерную матрицу. Ранее исследователями были проведены объемные модификации углеродными наночастицами различных полимерных мембран, а именно мембран на основе полифениленоксида [91], полисульфона [92], полиэфирсульфона [93], хитозана [94,95], полисилоксана [96,97], полиимида [98,99], поливинилового спирта [100–102] и др. Полученные модифицированные мембраны продемонстрировали улучшение транспортных характеристик в каждом случае. На данный момент существует ограниченное количество работ, посвященных модификации мембран на основе альгината натрия углеродными наночастицами. АН мембраны были модифицированы оксидом графена [103], функционализированным графеном [104] и углеродными нанотрубками [105].

В исследовании [103] Keteng и др. разработали мембраны со смешанной матрицей на основе композитов альгинат натрия/оксид графена (ОГ) и альгинат натрия/восстановленный оксид графена (вОГ). Было показано, что оптимальными характеристиками обладает мембрана, содержащая 1,6 масс. % вОГ: 1566 фактор разделения и 1,699 кг/(м²ч) удельная производительность в первапорационной дегидратации этанола (10 масс. % воды) при 76 °С. В работе [104] Suhas и др. провели модификацию первапорационных мембран на основе альгината натрия с помощью функционализированного графена (ФГ), что привело к значительному сшиванию мембраны и увеличению селективности и производительности за счёт большой площади поверхности наночастиц и их полярной функционализации. Было определено

оптимальное содержание ФГ в матрице АН равное 2 масс. % (4623 фактор разделения и 3121 GPU проницаемость по изопропанолу), в то время как немодифицированная АН мембрана показала 244 фактор разделения и 1730 GPU проницаемость по изопропанолу при первапорационном разделении смеси изопропанол/вода (90/10 масс. %) при 30 °С. В исследовании [105] в качестве модификатора были использованы многослойные углеродные нанотрубки, модифицированные хитозаном (МУНТ-Х), что привело к увеличению эффективности первапорационного разделения смеси изопропанол/вода: мембрана, содержащая 2 масс. % МУНТ-Х, продемонстрировала лучшие транспортные характеристики (6419 фактор разделения и 0,23 кг/(м²ч) удельная производительность) по сравнению с немодифицированной мембраной (200 фактор разделения и 0,12 кг/(м²ч) удельная производительность) при первапорационном разделении смеси изопропанол/вода (90/10 масс. %) при 30 °С.

Однако следует отметить, что в литературе отсутствует информация о модификации мембран на основе альгината натрия фуллереном и его водорастворимыми производными, которая может привести к значительному улучшению транспортных свойств альгинатных мембран.

1.6. Фуллеренол в качестве модификатора полимерных мембран

Полигидроксилированный фуллерен, или фуллеренол ($C_{60}(OH)_{22-24}$) – нетоксичное водорастворимое производное фуллерена. Структура фуллеренола представлена на рис. 6.

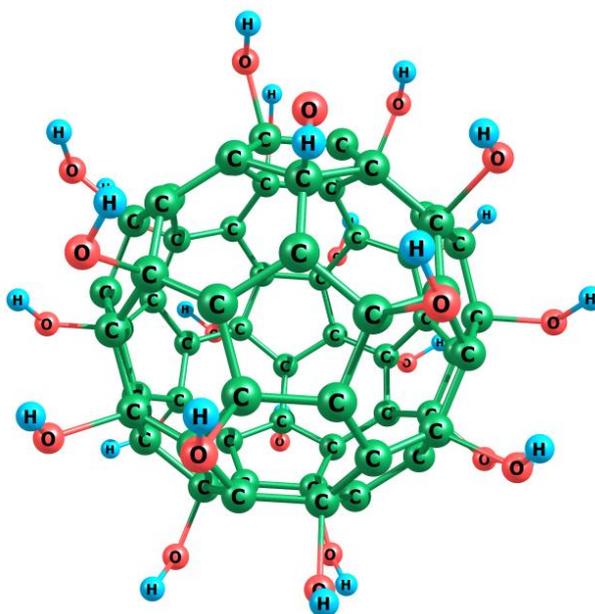


Рисунок 6. Структура фуллеренола $C_{60}(OH)_{24}$

Фуллеренол находит активное применение в медицине [106,107], в строительстве (например, в качестве модификатора бетона) [108] и в качестве модификатора полимеров для их применения в качестве фотоэлементов [109]. Также, фуллеренол активно применяется для модификации полимерных мембран из-за наличия большого количества полярных гидроксильных групп. Эти группы приводят к лучшей диспергации фуллеренола в гидрофильной полимерной матрице и приводят к гидрофилизации поверхности мембран и сшиванию полимерных цепей [110]. За счет этого происходит улучшение транспортных свойств получаемых полимерных мембран.

В работе [111] в качестве полимерной матрицы использовался полифениленизофталамид (ПА), который модифицировали фуллеренолом. Проведенная модификация 5 масс. % фуллеренола привела к улучшению транспортных характеристик разработанных мембран (215 фактор разделения и 0,085 кг/(м²ч) удельная производительность) по сравнению с немодифицированной ПА мембраной (147 фактор разделения и 0,055 кг/(м²ч) удельная производительность) в первапорационном разделении смеси метанол/толуол (10/90 масс. %) при 25 °С. В исследованиях [112–114] была проведена объемная модификация фуллеренолом поливинилового спирта (ПВС). Было показано, что оптимальной концентрацией модификатора фуллеренола в первапорационной мембране на основе ПВС является также 5 масс. %. Модифицированные мембраны продемонстрировали большую эффективность разделения (0,4 кг/(м²ч) удельная производительность при 92 масс. % воды в пермеате) по сравнению с немодифицированной ПВС мембраной (0,22 кг/(м²ч) удельная производительность при 95 масс. % воды в пермеате) в первапорационном разделении смеси вода/н-бутанол (10/90 масс. %) при 20 °С [112]. При первапорационном разделении смеси вода/тетрагидрофуран (5,7/94,3 масс. %) при 30 °С модифицированная 5 масс. % фуллеренола композиционная мембрана на основе ПВС на подложке из ароматического полисульфонамида также показала наилучшие характеристики (0,25 кг/(м²ч) удельная производительность при 99,3 масс. % воды в пермеате) по сравнению с композиционной немодифицированной мембраной (0,08 кг/(м²ч) удельная производительность при 97,9 масс. % воды в пермеате) [113]. ПВС мембрана, модифицированная 5 масс. % фуллеренола, также продемонстрировала улучшение характеристик при дегидратации этанола (4 масс. % воды при 25 °С)

(0,18 кг/(м²ч) удельная производительность при 99,9 масс. % воды в пермеате) по сравнению с немодифицированной ПВС мембраной (0,05 кг/(м²ч) удельная производительность при 99,7 масс. % воды в пермеате) [114]. При первапорационной дегидратации уксусной кислоты (10 масс. % воды) при 40 °С модифицированные 5 масс. % фуллеренола композиционные ПВС мембраны на подложке из ароматического полисульфонамида показали незначительное снижение производительности одновременно с увеличением селективности мембраны (0,087 кг/(м²ч) удельная производительность при 96,0 масс. % воды в пермеате) по сравнению с немодифицированной композиционной ПВС мембраной (0,102 кг/(м²ч) удельная производительность при 92,1 масс. % воды в пермеате) [115]. В исследовании [116] ПВС мембраны, модифицированные 5 масс. % фуллеренола, продемонстрировали более высокую эффективность разделения смеси изопропанол/вода (80/20 масс. %) при 20 °С (0,117 кг/(м²ч) удельная производительность при 99,0 масс. % воды в пермеате) по сравнению с немодифицированной мембраной (0,103 кг/(м²ч) удельная производительность при 99,5 масс. % воды в пермеате). В исследовании [117] введением малогидроксилированного фуллеренола C₆₀(ОН)₁₂ были модифицированы мембраны на основе хитозана и полифениленоксида (поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксида)). Модифицированные 1 масс. % фуллеренола мембраны на основе хитозана продемонстрировали снижение производительности с значительным увеличением селективности: 0,063 кг/(м²ч) удельная производительность при 99,34 масс. % воды в пермеате для модифицированной мембраны по сравнению с немодифицированной мембраной (0,090 кг/(м²ч) удельная производительность при 97,35 масс. % воды в пермеате) при разделении азеотропной смеси тетрагидрофуран/вода (5,7 масс. % воды) при 20 °С. Модифицированные 2 масс. % фуллеренола мембраны на основе полифениленоксида продемонстрировали значительное улучшение транспортных свойств (0,028 кг/(м²ч) удельная производительность при 95,12 масс. % воды в пермеате) по сравнению с немодифицированной мембраной (0,014 кг/(м²ч) удельная производительность при 92,98 масс. % воды в пермеате).

Можно видеть, что модификация полимерных мембран введением фуллеренола значительно улучшает транспортные характеристики разрабатываемых мембран. Следовательно, перспективным является проведение модификации фуллеренолом

мембран на основе альгината натрия с целью комплексного улучшения транспортных свойств.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Материалы

Альгинат натрия (АН) с вязкостью 0,09 Па*с в виде порошка (Jiangsu Benefit Ocean Technology Co. Ltd., Ляньюньган, Китай), полученный от ООО «БИОПРОД» (Санкт-Петербург, Россия), использовался в качестве мембранного материала. Полигидроксилированный фуллерен (фуллеренол) $C_{60}(OH)_{22-24}$ (Фуллереновые технологии, Санкт-Петербург, Россия) использовался в качестве модификатора АН мембран. Изопропанол (i-PrOH) и хлорид кальция ($CaCl_2$) (Вектон, Санкт-Петербург, Россия) использовались без дополнительной обработки.

Гидрофильная коммерческая пористая мембрана на основе полиакрилонитрила (ПАН) (Институт «Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden», Дрезден, Германия) использовалась в качестве подложки для создания композиционных мембран с тонким селективным слоем на основе АН и композита АН/фуллеренол.

2.2. Приготовление мембран

2.2.1. Диффузионные мембраны

Диффузионные мембраны были приготовлены в соответствии с представленной методикой: посредством растворения определённого количества альгината натрия в воде с последующим перемешиванием на протяжении 4-х часов при 45 °С был приготовлен раствор 1 масс. % полимера. После этого дисперсию фуллеренола (0-10 масс. % по отношению к массе АН) вносили в полученный раствор полимера, полученная система подвергалась обработке ультразвуком при комнатной температуре. Затем путем выливания раствора полимера или композита АН/фуллеренол в чашку Петри с последующим испарением воды в сушильном шкафу при 40 °С на протяжении 24-х часов были получены диффузионные мембраны. Схема приготовления диффузионных мембран представлена на рис. 7. При введении дисперсии фуллеренола с концентрацией более 10 масс. % относительно массы полимера наночастицы плохо диспергировались в матрице полимера, что приводило к образованию дефектов в мембранах. Толщина полученных диффузионных мембран измерялась микрометром и была равна 25 ± 3 мкм.

2.2.2. Композиционные мембраны

Для увеличения производительности разработанных диффузионных мембран были созданы композиционные мембраны с тонким селективным слоем на основе АН

и его композита с фуллеренолом (5 масс. %) на коммерческой пористой подложке из полиакрилонитрила (ПАН). За счет этого удалось уменьшить толщину верхнего селективного слоя до 600 ± 100 нм, что привело к значительному увеличению производительности мембраны и механической стабильности тонкого селективного слоя. Схема приготовления композиционных мембран представлена на рис. 7.

2.2.3. Сшивание мембран

Разработанные мембраны на основе АН и композита АН/фуллеренол применялись как без дополнительной обработки, так и с дополнительным химическим сшиванием для разделения смесей с высоким содержанием воды. В качестве метода сшивания был выбран наиболее распространенный и эффективный метод для АН: погружение сухой мембраны в раствор хлорида кальция (CaCl_2) и выдерживание в растворе на протяжении 10 минут. Схема приготовления сшитых хлоридом кальция мембран представлена на рис. 7.

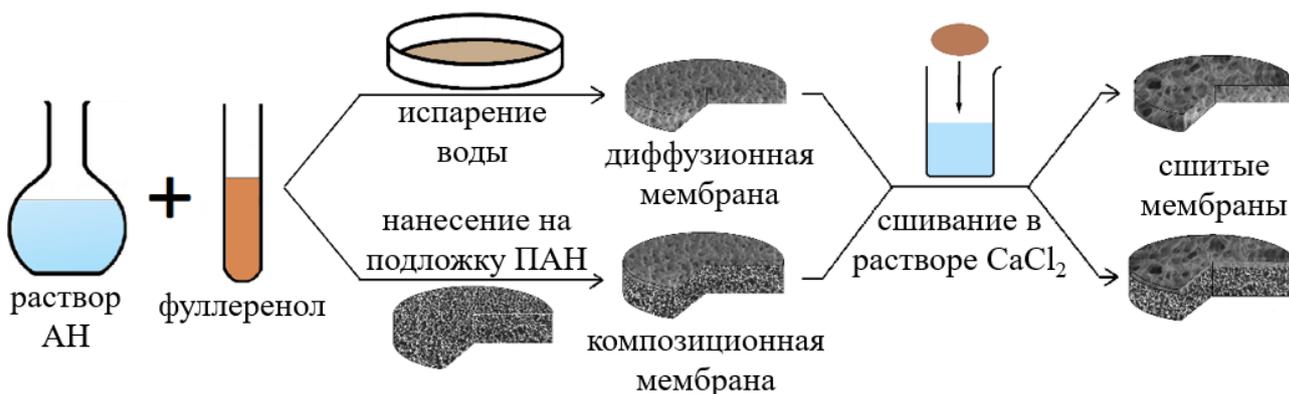


Рисунок 7. Схема приготовления диффузионных и композиционных мембран на основе АН и композита АН/фуллеренол [110]

Обозначения полученных мембран представлены в табл. 1. Для упрощения обозначения мембран концентрации фуллеренола (3, 5, 7 и 10 масс. %) указываются в виде числа, использование коммерческой ПАН подложки в композиционных мембранах указывается через слэш, а формула сшивающего агента указывается в виде верхнего индекса.

Таблица 1. Разработанные мембраны на основе альгината натрия

Мембрана	Тип мембраны	Толщина, мкм	Содержание фуллеренола, масс. %	Способ сшивания
АН-0	диффузионная	25	0	-
АН-3	диффузионная	25	3	-
АН-5	диффузионная	25	5	-
АН-7	диффузионная	25	7	-
АН-10	диффузионная	25	10	-
АН-0 ^{CaCl₂}	диффузионная	25	0	1,25 масс. % CaCl ₂
АН-5 ^{CaCl₂}	диффузионная	25	5	1,25 масс. % CaCl ₂
АН-0/ПАН ^{CaCl₂}	композиционная	0,6	0	1,25 масс. % CaCl ₂
АН-5/ПАН ^{CaCl₂}	композиционная	0,6	5	1,25 масс. % CaCl ₂

2.3. Методы исследования мембран

2.3.1. Исследование структуры и физико-химических свойств

Изучение структуры и физико-химических свойств разработанных мембран позволит определить степень влияния введения фуллеренола и сшивания на структуру мембран, от которой зависят их транспортные свойства. Исследование проводилось следующими методами: ИК-Фурье спектроскопии, сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии (СЭМ и АСМ, соответственно) и экспериментами по набуханию.

2.3.1.1. ИК-Фурье спектроскопия

Для определения изменений в структуре АН мембран при модификации фуллеренолом были выполнены эксперименты ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения с Фурье преобразованием на спектрометре IRAffinity-1S (Shimadzu, Санкт-Петербург, Россия) в диапазоне 649-4000 см⁻¹ при 25 °С с разрешением 2 см⁻¹ и 40 сканированиях.

2.3.1.2. Сканирующая электронная микроскопия

Структура поперечного скола и поверхности АН мембран была изучена методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа Zeiss

Merlin SEM (Carl Zeiss SMT, Оберкохен, Германия). Для того, чтобы предотвратить возникновение заряда на поверхности мембраны и ее изменения во время СЭМ-визуализации, устанавливали низкое ускоряющее напряжение (1 кВ) и низкое напряжение электронного пучка (10 пА). Поперечный скол был получен следующим образом: мембрана погружалась в жидкий азот на 1 минуту, затем делали раскол перпендикулярно поверхности, после чего расколовшиеся остатки мембраны сушили на воздухе в течение 5 минут.

2.3.1.3. Атомно-силовая микроскопия

С целью изучения топографии поверхности АН мембран был использован атомно-силовой микроскоп NT-MDT NTegra Maximus (NT-MDT Spectrum Instruments, Москва, Россия) со стандартными силиконовыми кантилеверами жесткостью $15 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$.

2.3.1.4. Эксперименты по набуханию

Равновесная степень набухания (сорбция) в воде и азеотропной вода/изопропанол смеси несшитых и сшитых мембран на основе АН и композита АН/фуллеренол была изучена гравиметрическим методом при $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Мембраны с известной массой погружали в бюксы с водой или азеотропной вода/изопропанол смесью и раз в сутки измеряли массу набухшей мембраны до тех пор, пока масса не становилась постоянной в течение не менее чем 3-х дней. Степень набухания (сорбция) рассчитывалась по следующей формуле:

$$S = \frac{m_s - m_o}{m_o}$$

где m_s (г) – масса набухшей мембраны, а m_o (г) – масса сухой мембраны.

2.3.2. Исследование транспортных свойств

Транспортные свойства разработанных мембран были изучены в первапорационных экспериментах при $22 \text{ }^\circ\text{C}$. На рис. 8 представлена схема лабораторной первапорационной ячейки. Согласно данной схеме термостатируемая исходная смесь заливается на мембрану, пермеат за счет пониженного давления, созданного вакуумным насосом, попадает в ловушку с жидким азотом. Спустя необходимое время накопления пермеат в ловушке анализируют. Измерения транспортных свойств изучалось при разделении смеси изопропанол/вода, характеризующаяся наличием азеотропной точки (12 масс. % воды – 88 масс. % изопропанола).

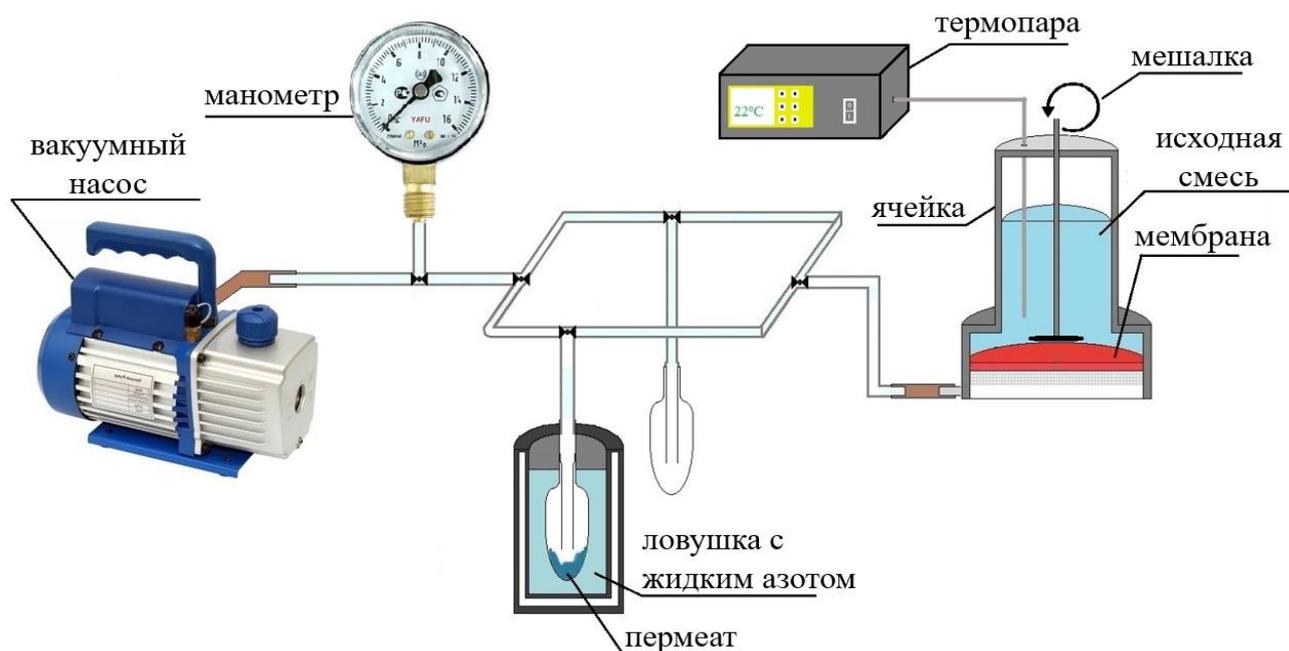


Рисунок 8. Схема лабораторной первапорационной установки [110]

Из первапорационных экспериментов был получен ряд численных характеристик таких как удельная производительность (J), фактор разделения (β) и первапорационный индекс разделения (PSI).

Удельная производительность J ($\text{кг}/(\text{м}^2\text{ч})$) – это количество жидкости, которая проходит сквозь единицу площади за единицу времени и рассчитывается по формуле:

$$J = \frac{W}{A * t}$$

где W (кг) – масса пермеата, A (м^2) – эффективная площадь мембраны и t (час) – время накопления пермеата.

Фактор разделения (β) и первапорационный индекс разделения (PSI) рассчитаны для оценки селективности и эффективности первапорационного разделения смеси изопропанол/вода с использованием мембран на основе альгината натрия.

Фактор разделения (β) был рассчитан по формуле:

$$\beta = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j}$$

где y_i и y_j – массы компонентов i и j в пермеате, а x_i и x_j – массы компонентов i и j в исходной смеси.

Первапорационный индекс разделения (PSI) был рассчитан по формуле:

$$PSI = J \cdot (\beta - 1)$$

Каждое измерение было выполнено не менее трех раз, чтобы обеспечить хорошую точность транспортных характеристик, и среднее значение было записано для последующих измерений. Точность транспортных характеристик была следующей: $\pm 0,4\%$ погрешность содержания воды в пермеате и $\pm 8\%$ - удельной производительности для диффузионных мембран; $\pm 0,3\%$ погрешности содержания воды в пермеате и $\pm 5\%$ - удельной производительности для композиционных мембран.

В рамках данного исследования для анализа пермеата и исходной смеси был использован хроматограф «Хроматэк-Кристалл 5000.2». Параметры работы хроматографа при анализе изопропанол/вода смесей представлены в табл. 2.

Таблица 2. Параметры работы хроматографа при анализе изопропанол/вода смесей

Газ-носитель	Гелий
Детектор	Катарометр
Колонка	Насадочная колонка «Hayesep R 80/100»
Сорбент	Полидивинилбензол
Объем пробы	0,2 мкл
Температура колонки	180 °С
Температура испарителя	230 °С
Поток газа-носителя	30 мл/мин

При проведении анализа хроматограммы снимались по 3-5 раз. Для каждой из проб рассчитывался состав по формуле, после чего полученные значения усреднялись.

Площади хроматографических пиков устанавливались методом триангуляции, т.е. площадь хроматографического пика вычислялась как произведение высоты пика на его ширину, измеренную на полувысоте. Пробы анализируемых жидкостей вводились автосемплером (автоматический жидкостный дозатор) «ДАЖ-2М».

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Было изучено влияние введения фуллеренола в полимерную матрицу альгината натрия на структурные и физико-химические свойства и транспортные характеристики мембран в процессе первапорационной дегидратации изопропанола. Было разработано два типа мембран: диффузионные и композиционные на коммерческой ПАН подложке.

3.1. Структура и физико-химические свойства АН мембран

Разработанные мембраны были изучены методами ИК-Фурье спектроскопии, сканирующей электронной (СЭМ) и атомно-силовой (АСМ) микроскопии и экспериментами по набуханию.

ИК-Фурье спектры несшитых мембран основе альгината натрия (АН-0) и композита альгинат натрия/фуллеренол (5 и 10 масс. %) (АН-5 и АН-10) представлены на рис. 9.

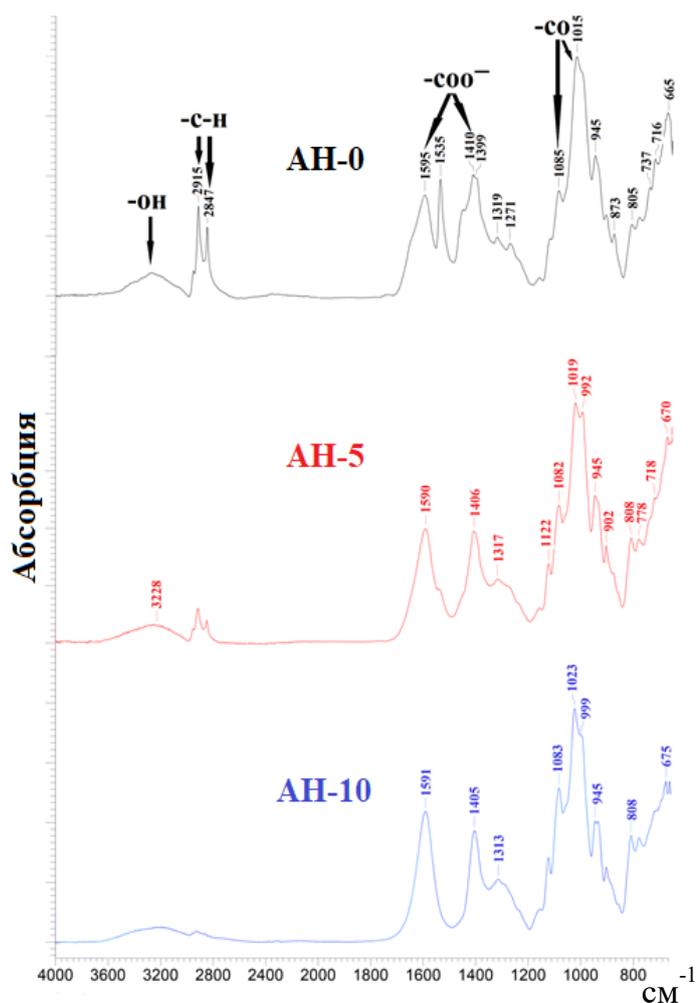


Рисунок 9. Спектры ИК-Фурье АН-0, АН-5 и АН-10 мембран

ИК-Фурье спектр АН-0 мембраны демонстрирует полосы поглощения при 3228, 1595, 1410 см^{-1} , 2913-2845 и 1020-1095 см^{-1} , что соответствует колебаниям гидроксильной группы, симметричному и несимметричному колебаниям карбоксильной группы, колебаниям алифатических С-Н и С-О связей, соответственно. После введения 5 масс.% фуллеренола в матрицу АН наблюдались изменения в спектре: (1) уменьшение интенсивности сигнала при 3228 см^{-1} , что соответствует уменьшению количества связей О-Н, (2) значительное уменьшение интенсивности сигналов при 2912, 2847 см^{-1} (соответствующих колебаниям алифатических С-Н и С-О связей) и при 1535 см^{-1} и (3) сдвиг сигналов при 1595 и 1085 см^{-1} в область более низких частот (до 1590 и 1082 см^{-1}) по сравнению со спектром мембраны на основе чистого альгината натрия, что может быть связано с перекрыванием пиков характеристических частот альгината натрия и фуллеренола (что соответствует колебаниям С=С и С-О связей). Эти изменения расположения и относительной интенсивности сигналов увеличиваются симбатно с содержанием фуллеренола в АН мембране от 5 до 10 масс. %. На основании полученных данных, можно сделать вывод о формировании водородных связей между фуллеренолом и АН.

Спектры сшитых мембран на основе АН и композита АН/фуллеренол (5 масс. %) (АН-0^{CaCl₂} и АН-5^{CaCl₂}) представлены на рис. 10. Посредством ИК-Фурье спектроскопии было показано, что сшивание с помощью CaCl₂ оказывает незначительное влияние на структурные свойства АН мембран. Сшивание АН-0 мембраны катионами Ca²⁺ позволило увеличить гидрофильность мембран (что выражается в уширении полосы колебания связи О-Н), а также привело к ионным взаимодействиям полимерных цепей с Ca²⁺ и формированию электроотрицательных полостей, в результате чего происходит сшивание цепей АН и формирования структуры так называемой «яичной скорлупы». Это было подтверждено различиями в полосах спектра: сдвиг пика до 1583 см^{-1} (соответствующий ассиметричным и симметричным колебаниям группы -COO⁻ в солях карбоновых кислот) и значительное увеличение интенсивности пика при 1085 см^{-1} (относится к колебаниям С-С и С-О) в спектре АН-0^{CaCl₂} мембраны.

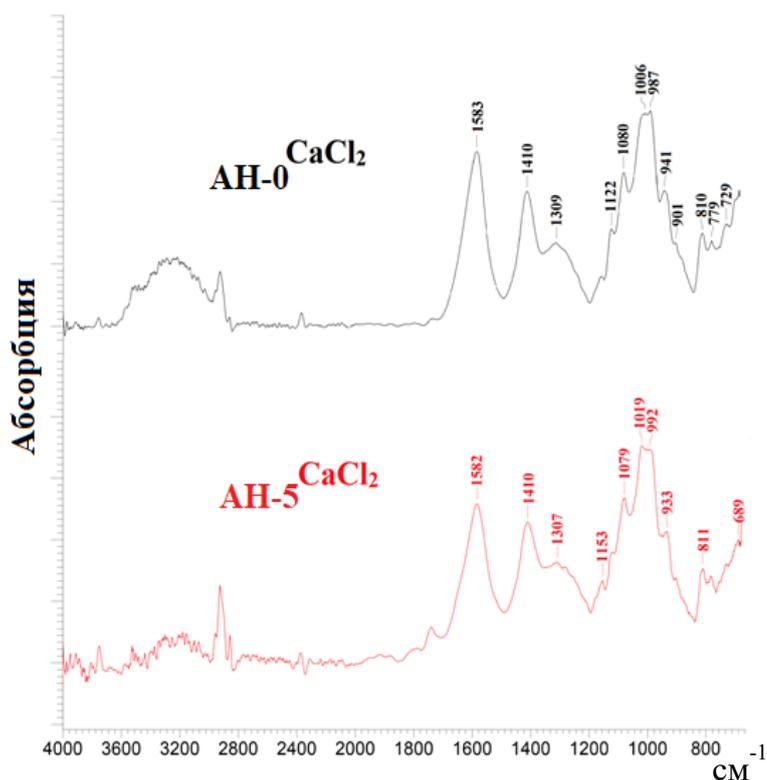


Рисунок 10. Спектры ИК-Фурье AN-0^{CaCl₂} и AN-5^{CaCl₂} мембран.

Сравнение спектров ИК-Фурье AN-0^{CaCl₂} и AN-5^{CaCl₂} мембран показали незначительные изменения в структуре AN-5^{CaCl₂} мембраны (модифицированной 5 масс. % фуллеренолом и сшитой хлоридом кальция) по сравнению с AN-0^{CaCl₂} мембраной. Однако можно видеть значительное уменьшение полосы, относящейся к группам -ОН, что также подтверждает образование связей между АН, фуллеренолом и сшивающим агентом хлоридом кальция.

Внутреннюю морфологию и топографию поверхности мембран на основе АН и его композита с фуллеренолом изучали с помощью методов СЭМ и АСМ. Микроснимки СЭМ поперечного скола и поверхности и изображения АСМ с областью сканирования 30 × 30 мкм несшитых АН и АН-фуллеренол мембран представлены на рис. 11 и 12, соответственно.

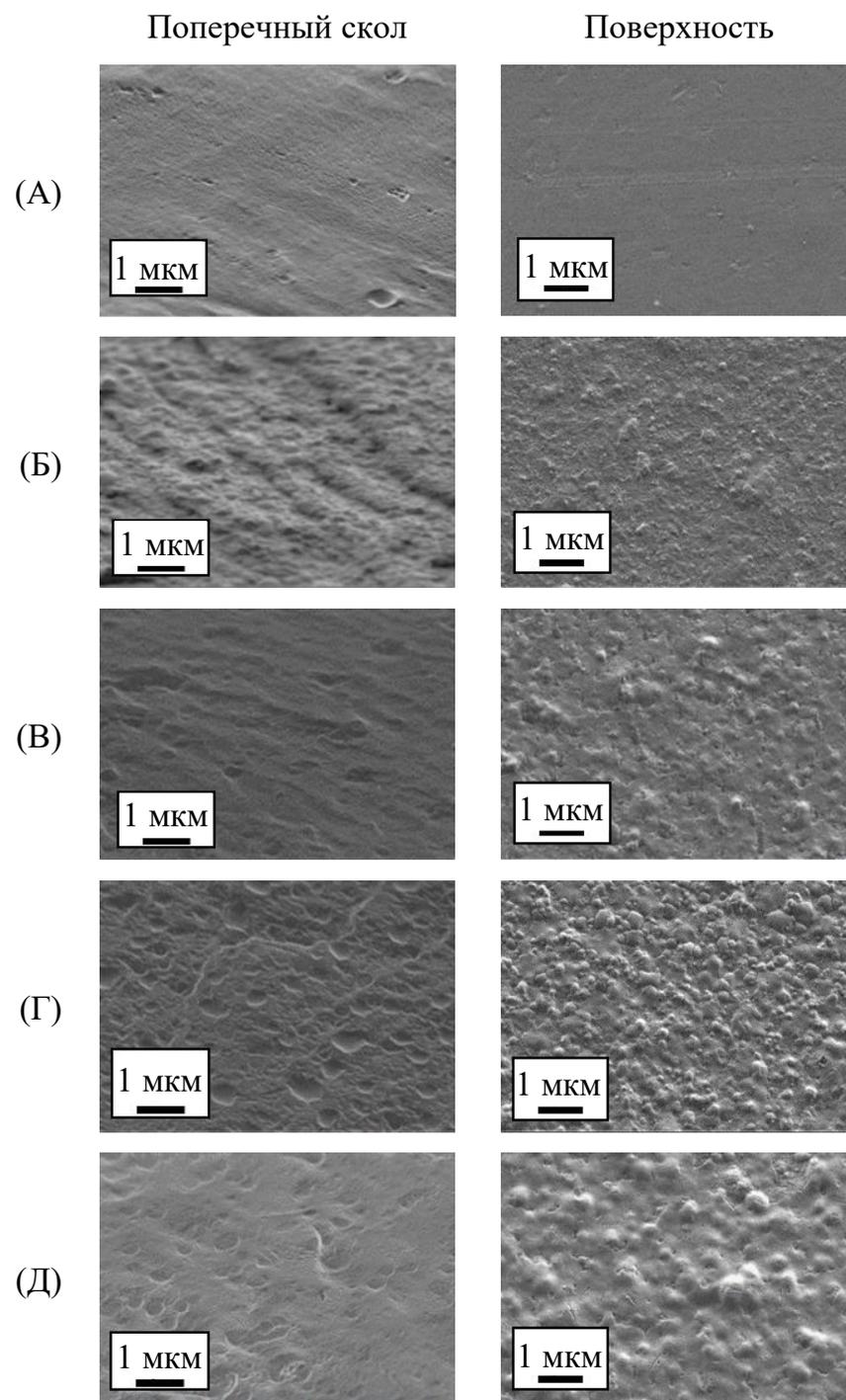


Рисунок 11. Микроснимки СЭМ поперечного скола и поверхности (А) АН-0, (Б) АН-3, (В) АН-5, (Г) АН-7, (Д) АН-10 мембран

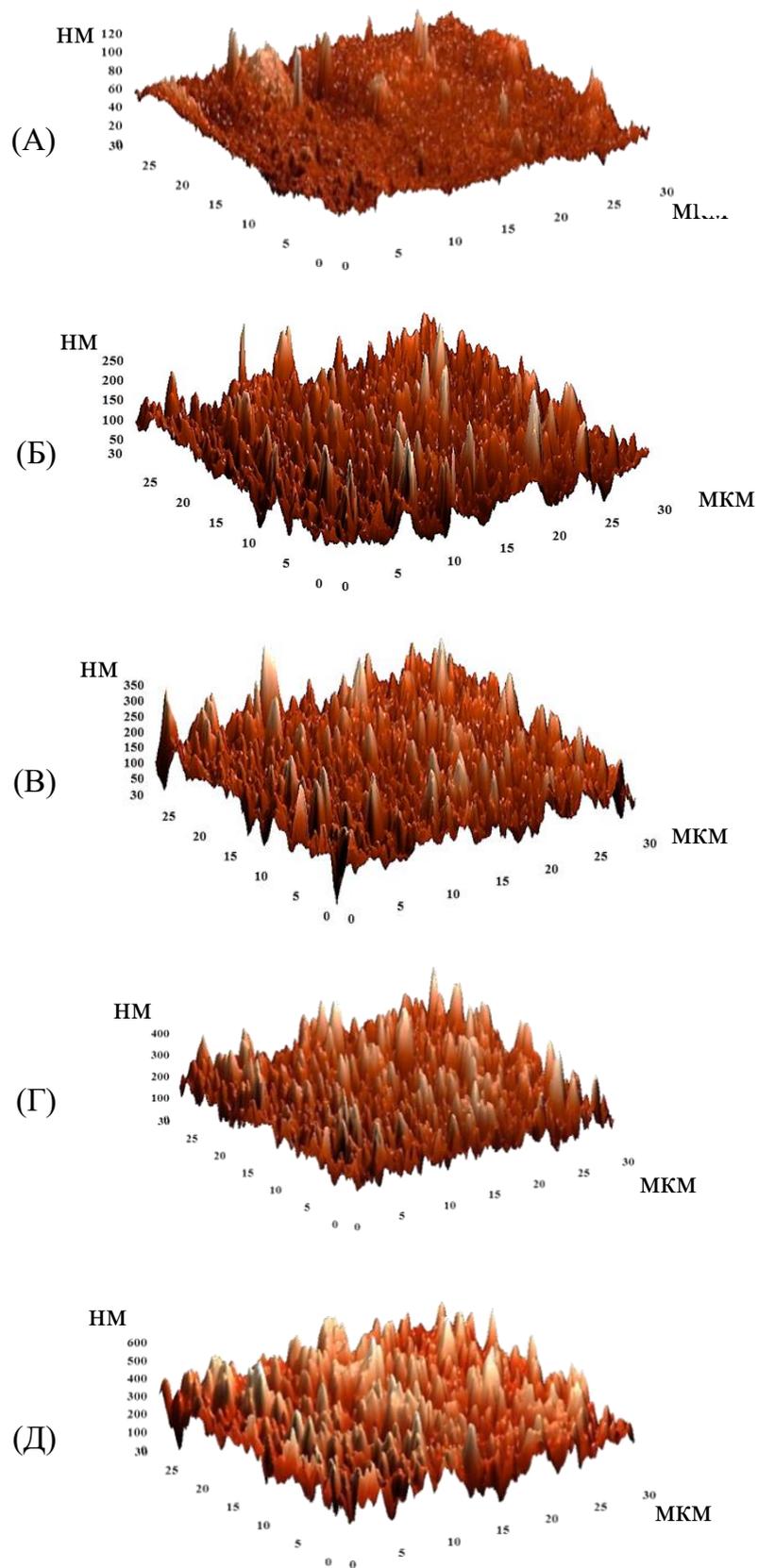


Рисунок 12. Изображения АСМ (А) АН-0, (Б) АН-3, (В) АН-5, (Г) АН-7, (Д) АН-10 мембран

Также для сравнения с несшитыми мембранами внутренняя морфология и топография поверхности сшитых АН-0^{CaCl2} и АН-5^{CaCl2} мембран были изучены с помощью СЭМ и АСМ. Микроснимки СЭМ поперечного скола и поверхности и изображения АСМ с областью сканирования 30 × 30 мкм сшитых АН-0^{CaCl2} и АН-5^{CaCl2} мембран представлены на рис. 13 и 14.

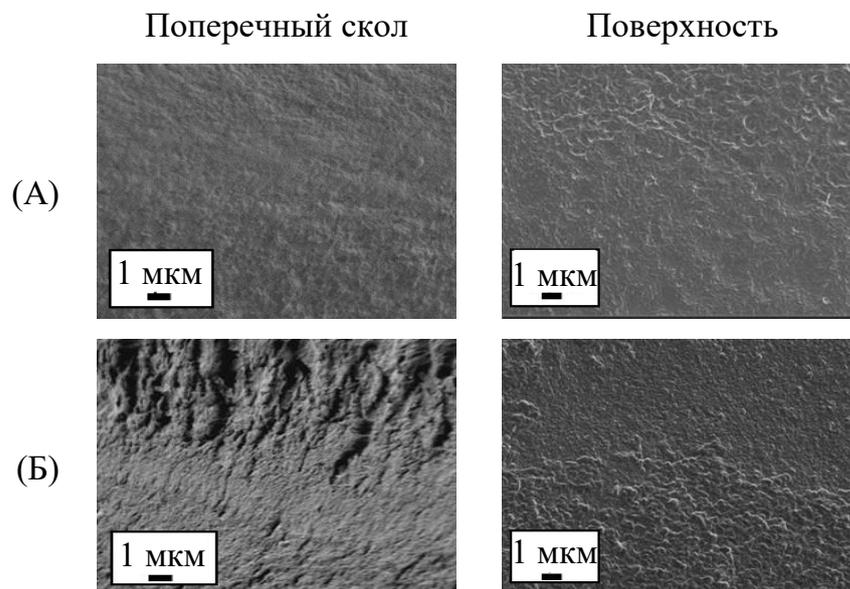


Рисунок 13. Микроснимки СЭМ поперечного скола и поверхности (А) АН-0^{CaCl2} и (Б)

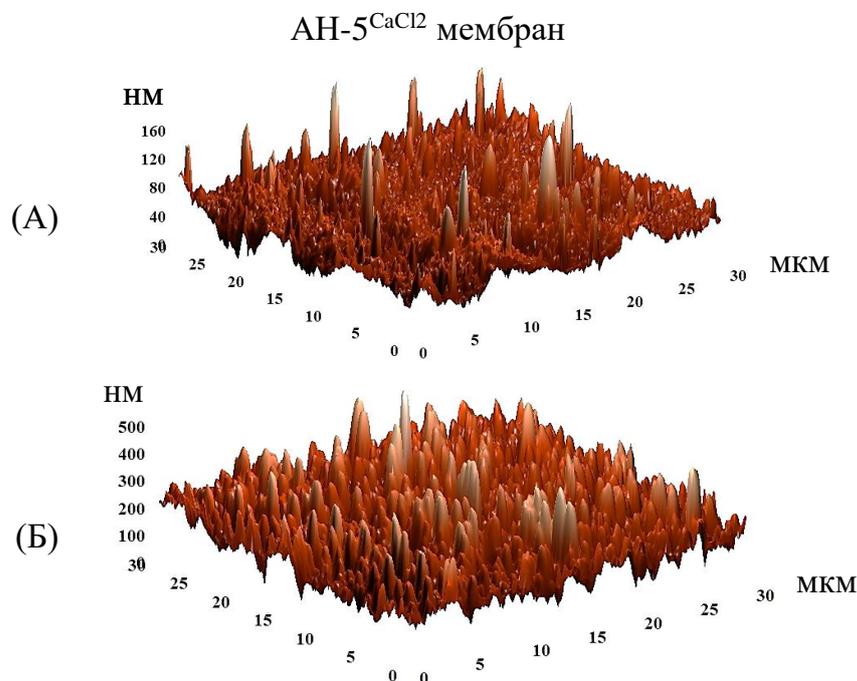


Рисунок 14. Изображения АСМ (А) АН-0^{CaCl2} и (Б) АН-5^{CaCl2} мембран

Микроснимки СЭМ демонстрируют значительные изменения структуры поверхности и поперечного скола АН мембраны при введении фуллеренола в матрицу полимера. На снимках СЭМ можно видеть, что мембрана на основе чистого АН

обладает гладкой структурой и поверхности, и поперечного скола (рис. 11А). Модификация фуллеренолом привела к образованию пластических деформаций, которые увеличивались с увеличением концентрации фуллеренола в матрице полимера (рис. 11). Также было показано, что сшивание АН-0 и АН-5 мембран с помощью CaCl_2 приводит к значительным изменениям структуры мембран. Мембрана АН-0^{CaCl₂} имеет ярко выраженную шероховатую структуру поперечного скола и поверхности (рис. 13А) по сравнению с несшитой АН-0 мембраной. Модификация альгината натрия 5 масс. % фуллеренола и сшивание хлоридом кальция значительно усиливают асимметричную шероховатость и неоднородность морфологии АН-5^{CaCl₂} мембраны (рис. 13Б). Данные изменения обеспечивают значительные изменения транспортных свойств модифицированных мембран по сравнению с мембраной на основе чистого АН.

Значения характеристик шероховатости поверхности (среднеквадратичная шероховатость (Rq) и средняя шероховатость (Ra)) для АН и АН-фуллеренол мембран были рассчитаны на основе изображений АСМ (рис. 12 и 14) и представлены в табл. 3. Шероховатость поверхности значительно влияет на проницаемость и сорбцию отдельных компонентов сырья на поверхности мембраны в процессе первапорационного разделения.

Таблица 3. Параметры шероховатости поверхности диффузионных АН и АН/фуллеренол мембран

Мембрана	Ra, нм	Rq, нм
АН-0	7 ± 2	10 ± 3
АН-3	25 ± 3	34 ± 4
АН-5	33 ± 3	43 ± 4
АН-7	47 ± 5	60 ± 5
АН-10	67 ± 5	85 ± 6
АН-0 ^{CaCl₂}	11 ± 3	16 ± 4
АН-5 ^{CaCl₂}	46 ± 5	59 ± 5

Введение фуллеренола в АН матрицу приводит к значительному увеличению шероховатости поверхности мембран. Значения Ra (средняя шероховатость поверхности) несшитых мембран, модифицированных фуллеренолом, были в 3,6-9,6

раз выше по сравнению со средней шероховатостью поверхности АН-0 мембраны (7 нм). Сшивание хлоридом кальция мембран на основе АН и композита АН/фуллерен (5 масс. %) (АН-0^{CaCl₂} и АН-5^{CaCl₂}) также привело к увеличению шероховатости поверхности – Ra увеличился в 1,6 и 1,4 раза по сравнению с АН-0 и АН-5 мембранами, соответственно. Это обеспечивает большую эффективную площадь поверхности мембраны для контакта с разделяемой смесью, что приводит к большей сорбции и большей проницаемости компонентов через мембрану и, следовательно, к значительному улучшению удельной производительности мембраны. Кроме того, увеличение шероховатости поверхности мембран соответствует данным СЭМ (рис. 11 и 13). Опираясь на результаты, полученные методами СЭМ и АСМ, можно утверждать, что фуллерен также был равномерно распределён по объёму и на поверхности АН мембраны.

Для объяснения транспортных свойств полученных АН мембран были проведены эксперименты по измерению равновесной степени набухания в воде и азеотропной вода/изопропанол (12/88 масс. %) смеси, результаты которых представлены в табл. 4.

Таблица 4. Степень набухания АН мембран в воде и вода/изопропанол (12/88 масс. %) смеси

Мембрана	Степень набухания в воде (S), %	Степень набухания в азеотропной смеси (S), %
АН-0	-	15
АН-3	-	13
АН-5	-	12
АН-7	-	14
АН-10	-	19
АН-0 ^{CaCl₂}	83	48
АН-5 ^{CaCl₂}	77	24

Из представленных данных видно, что несшитые мембраны разрушились в чистой воде, а сшивание хлоридом кальция стабилизировало их. Степени набухания в вода/изопропанол (12/88 масс. %) смеси АН-0 и АН-5 мембран близки по значению из-за небольшого содержания воды в исследуемой азеотропной смеси. Анализ степени

набухания сшитых мембран в азеотропной смеси говорит о значительных различиях в их структуре: уменьшение степени набухания АН-5^{CaCl2} мембраны по сравнению с АН-0^{CaCl2} мембраной указывает на сшивание цепей АН не только хлоридом кальция, но и фуллеренолом.

Морфология и топография поверхности сшитых композиционных АН-0/ПАН^{CaCl2} и АН-5/ПАН^{CaCl2} мембран были изучены с использованием методов СЭМ и АСМ. Микроснимки СЭМ поперечного скола и поверхности и изображения АСМ АН-0/ПАН^{CaCl2} и АН-5/ПАН^{CaCl2} мембран представлены на рис. 15. Микроснимки СЭМ поперечного скола композиционных мембран были идентичны.

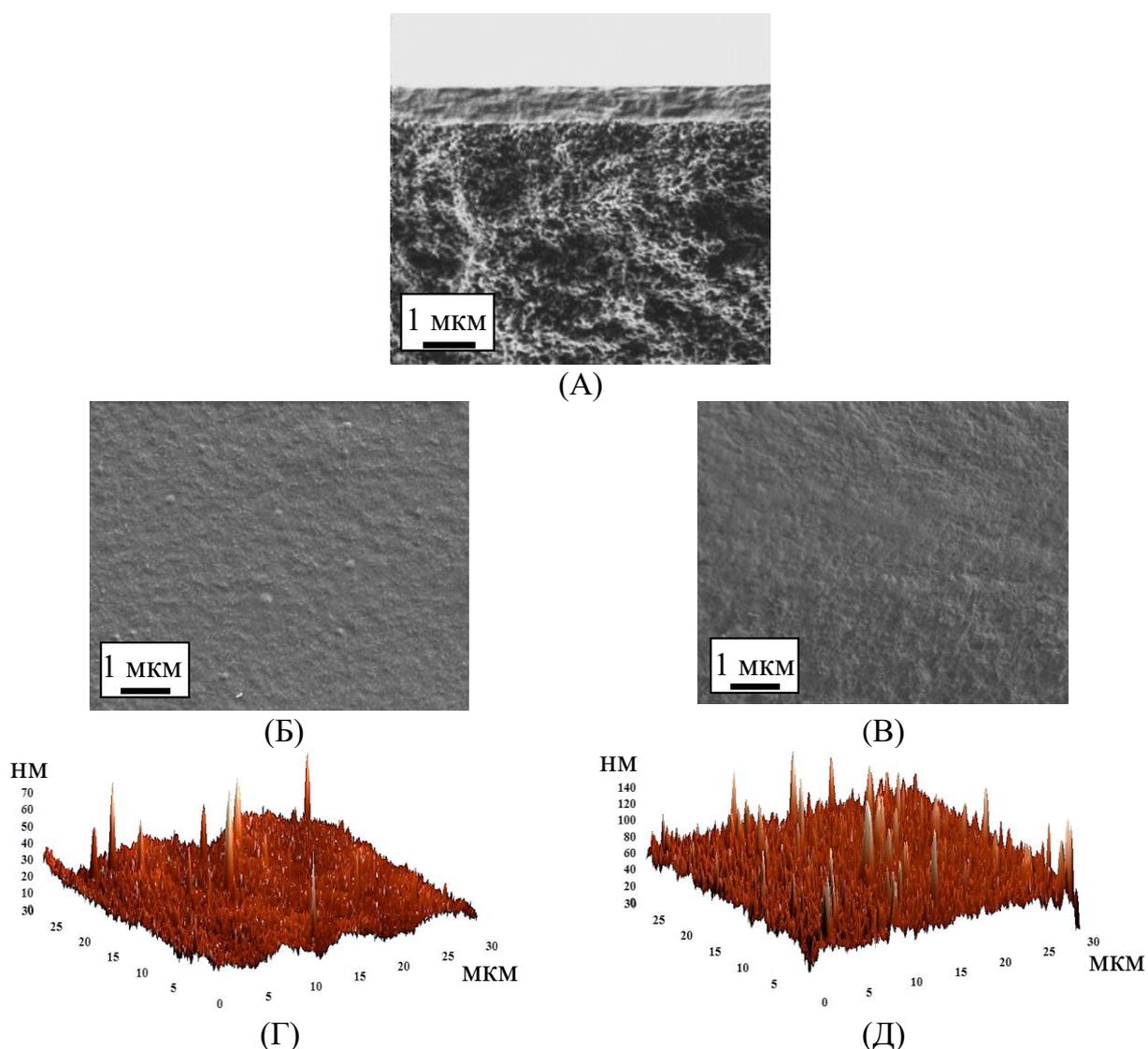


Рисунок 15. Микроснимки СЭМ поперечного скола (А) и поверхности и изображения АСМ для сшитых композиционных мембран (Б, Г) АН-0/ПАН^{CaCl2} и (В, Д) АН-5/ПАН^{CaCl2}

Микроснимок СЭМ поперечного скола композиционной мембраны демонстрирует однородную структуру верхнего тонкого селективного слоя и его отличную адгезию к пористой ПАН подложке. На основании данных СЭМ толщина селективного слоя равна приблизительно ~600 нм. Также было продемонстрировано микроснимками СЭМ, что поверхность верхнего тонкого слоя композиционной АН-5/ПАН^{CaCl2} мембраны была более шероховатой по сравнению с АН-0/ПАН^{CaCl2} мембраной. Это было подтверждено параметрами шероховатости поверхности (R_a и R_q), которые были рассчитаны на основании изображений АСМ для АН-0/ПАН^{CaCl2} и АН-5/ПАН^{CaCl2} мембран и представлены в табл. 5.

Таблица 5. Параметры шероховатости поверхности композиционных АН-0/ПАН^{CaCl2} и АН-5/ПАН^{CaCl2} мембран.

Мембраны	R_a , нм	R_q , нм
АН-0/ПАН ^{CaCl2}	4 ± 2	5 ± 2
АН-5/ПАН ^{CaCl2}	8 ± 3	11 ± 4

Было обнаружено, что по сравнению с АН-0/ПАН^{CaCl2} мембраной у АН-5/ПАН^{CaCl2} мембраны среднеквадратичная шероховатость (R_q) и средняя шероховатость (R_a) поверхности увеличились до 11 и 8 нм, соответственно. Этот эффект связан с введением фуллеренола в полимерную матрицу альгината натрия и привел к повышению производительности модифицированной мембраны. Шероховатость поверхности сшитых композиционных АН-0/ПАН^{CaCl2} и АН-5/ПАН^{CaCl2} мембран уменьшились в 3 и 6 раз относительно сшитых диффузионных АН-0^{CaCl2} и АН-5^{CaCl2} мембран (табл. 4), соответственно. Данные изменения вызваны равномерным распределением тонкого селективного слоя на ПАН подложке.

3.2. Транспортные характеристики АН мембран

Было проведено изучение влияния концентрации фуллеренола на транспортные характеристики АН мембран. Первапорационные эксперименты несшитых АН мембран проводились при разделении азеотропной вода/изопропанол (12/88 масс. %) смеси. Транспортные свойства несшитых диффузионных АН и АН/фуллеренол (3, 5, 7, 10 масс. %) мембран в первапорационном разделении азеотропной вода/изопропанол (12/88 масс. %) смеси при 22 °С представлены на рис. 16.

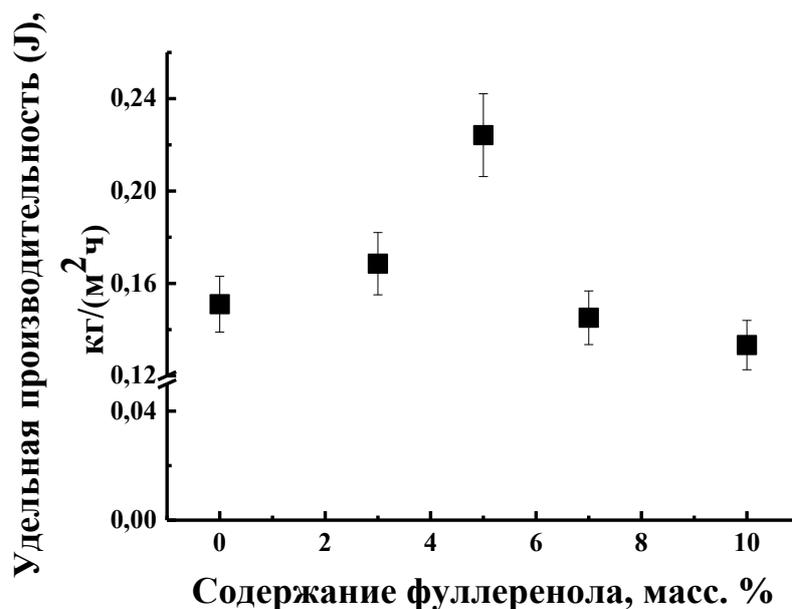


Рисунок 16. Зависимость удельной производительности АН мембран от содержания фуллеренола в матрице полимера при первапорационном разделении азеотропной вода/изопропанол (12/88 масс. %) смеси при 22 °С. Содержание воды в пермеате для всех мембран 99,99 масс. %

Показано, что все АН мембраны высокоселективны по отношению к воде (99,99 масс. % воды в пермеате). Также видно, что удельная производительность мембраны на основе композита, содержащего 5 масс. % фуллеренола (АН-5 мембрана), значительно выросла, в то время как мембраны, содержащие 7 и 10 масс. % фуллеренола (АН-7 и АН-10, соответственно), продемонстрировали уменьшение удельной производительности относительно исходной немодифицированной АН-0 мембраны (рис. 16). Увеличение удельной производительности для АН-5 мембраны можно объяснить тем, что фуллеренол структурирует мембрану, что подтверждают данные экспериментов по набуханию и ИК-Фурье спектроскопии. Уменьшение удельной производительности АН-7 и АН-10 мембран может быть связано с образованием агломератов углеродных наночастиц на поверхности мембраны, что приводит к затрудненному транспорту компонентов через АН-7 и АН-10 мембраны (подтверждено СЭМ данными). На основании данных первапорационных экспериментов по разделению азеотропной вода-изопропанол смеси было продемонстрировано, что лучшими транспортными характеристиками (самая высокая

удельная производительность) обладает АН мембрана, модифицированная 5 масс. % фуллеренола (АН-5).

Несшитые мембраны на основе АН и композитов АН/фуллеренол обладают низкой стабильностью при разделении смесей с высоким содержанием воды. Сшивание АН мембран позволит использовать их при первапорационном разделении вода/изопропанол смесей в широком концентрационном диапазоне (12-100 масс. % воды). Таким образом, АН-5 и АН-0 мембраны были сшиты погружением сухой мембраны в водный раствор 1,25 масс. % хлорида кальция (CaCl_2) и выдерживанием в нем на протяжении 10 минут. Мембрана, не модифицированная фуллеренолом, также была сшита для сравнения свойств с модифицированной АН-5 $^{\text{CaCl}_2}$ мембраной. Эксперименты по разделению смесей с высоким содержанием воды были проведены для проверки их стабильности и перспективности мембран для промышленного применения. Транспортные характеристики мембран сшитых хлоридом кальция (АН-0 $^{\text{CaCl}_2}$ и АН-5 $^{\text{CaCl}_2}$ мембраны) и несшитых (АН-0 и АН-5 мембраны) мембран (удельная производительность, содержание воды в пермеате и фактор разделения) в первапорационной дегидратации изопропанола (12-100 масс.% воды) представлены на рис. 17.

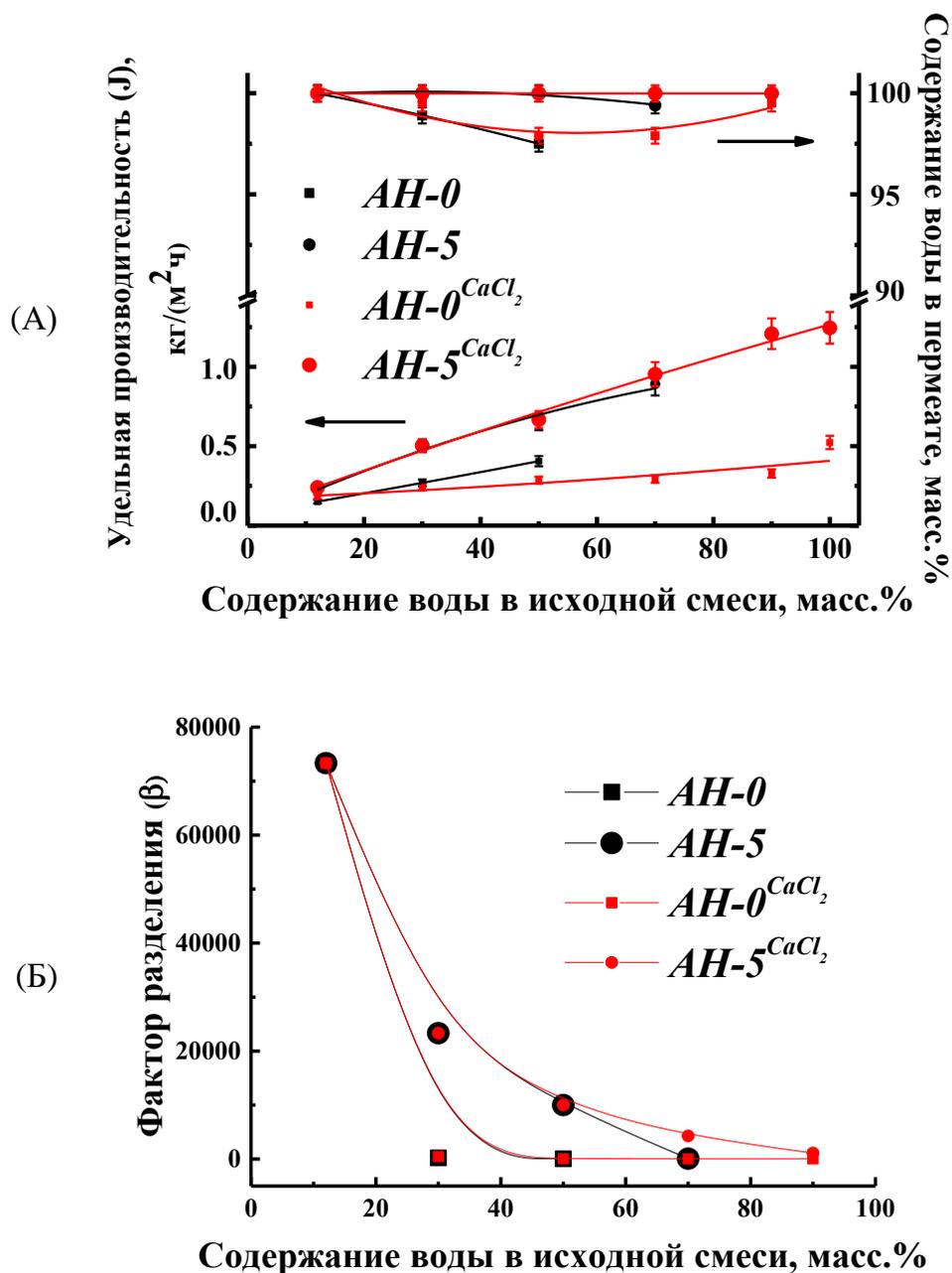


Рисунок 17. Зависимости (А) удельной производительности и содержания воды в пермеате и (Б) фактора разделения от содержания воды в исходной смеси для сшитых и несшитых АН и АН/фуллеренол (5 масс. %) мембран при первапорационной дегидратации изопропанола (12-100 масс. % воды) при 22 °С

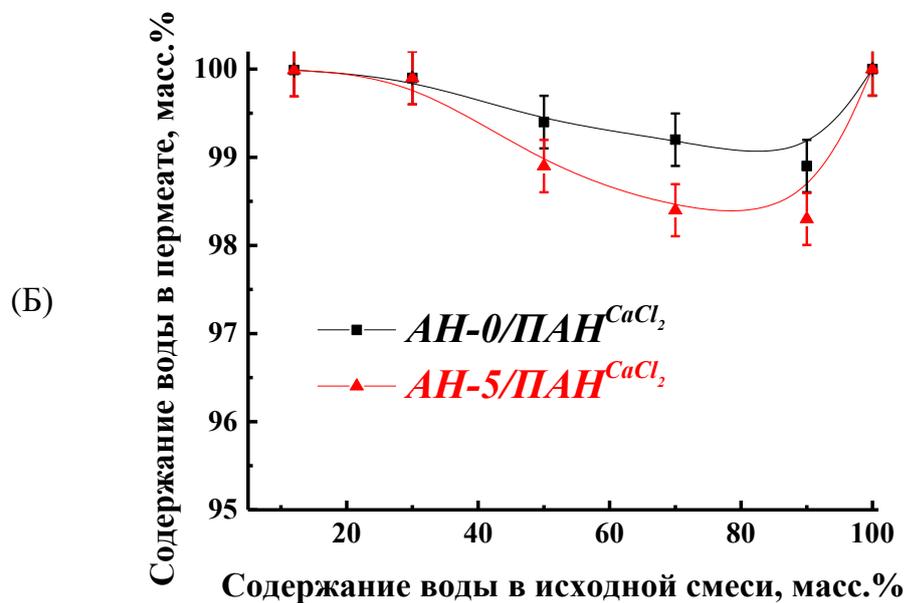
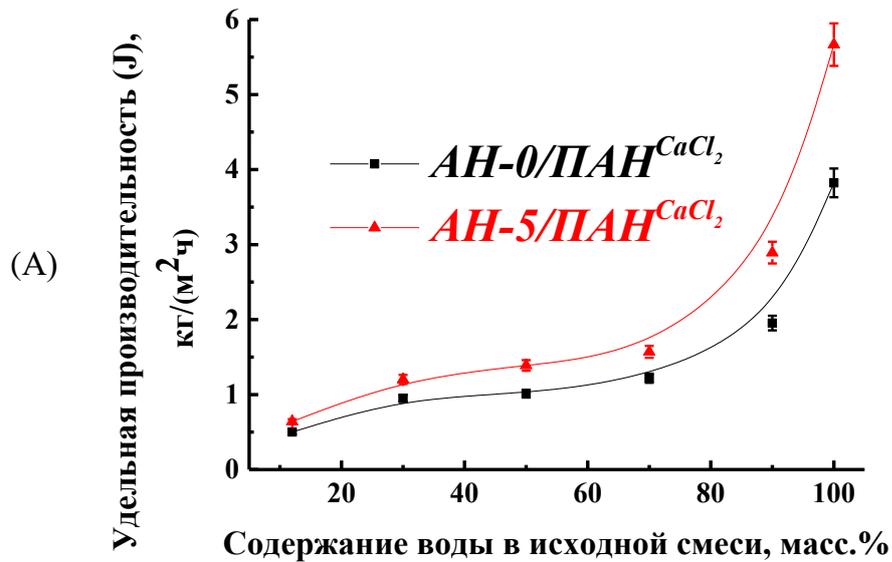
Было показано, что АН-0 мембрану возможно использовать только для разделения смеси с содержанием воды менее 50 масс. %. Введение 5 масс. % фуллеренола в матрицу альгината натрия (АН-5 мембрана) позволяет применять мембрану в первапорационном разделении до 70 масс. % воды в исходной смеси, что подтверждает эффект сшивания фуллеренолом (в соответствии с данными

экспериментов по набуханию). Увеличение содержания воды в разделяемой смеси приводит к разрушению АН-0 и АН-5 мембран. Сшивание мембран хлоридом кальция (CaCl_2) позволило использовать мембраны во всем концентрационном диапазоне смеси вода-изопропанол (12-90 масс. % воды) и протестировать их проницаемость относительно чистой воды (рис. 17А). Кроме того, сшивание привело к незначительному снижению удельной производительности и увеличению селективности (большее содержание воды в пермеате) для сшитых мембран по сравнению с несшитыми мембранами. Сшитая модифицированная мембрана (АН-5^{CaCl₂}) продемонстрировала лучшие транспортные характеристики (удельная производительность и содержание воды в пермеате) по сравнению с мембранами АН-0^{CaCl₂} и АН-5 благодаря структурным и морфологическим изменениям. Этот эффект связан с тем, что фуллеренол действует как модификатор и сшивающий агент АН мембран.

Значения фактора разделения (рис. 17Б) АН-5^{CaCl₂} мембраны близки к значениям АН-5 мембраны вплоть до 50 масс. % воды в исходной смеси, а затем увеличиваются, тем самым продемонстрировав лучшие селективные характеристики сшитой модифицированной мембраны. Таким образом, разработанная сшитая АН мембрана, модифицированная 5 масс. % фуллеренола (АН-5^{CaCl₂}), имеет оптимальные транспортные свойства (0,24-1,25 кг(м²ч) удельная производительность при 99,99 масс. % воды в пермеате) при первапорационном разделении вода-изопропанол смеси в широком диапазоне концентраций. Однако для применения в промышленности требуется дальнейшее повышение производительности, которое может быть достигнуто путем разработки композиционных мембран.

За счет уменьшения толщины мембраны можно увеличить производительность разработанных диффузионных мембран АН-0^{CaCl₂} и АН-5^{CaCl₂} для открытия перспективы применения в промышленных процессах дегидратации. Эта проблема может быть решена путем приготовления композиционных мембран, которые состоят из тонкого селективного слоя на основе альгината натрия и его композита, нанесенного на пористую подложку. Пористые мембраны на основе полиакрилонитрила (ПАН) были выбраны в качестве подложки, обеспечивающей хорошую механическую прочность и не ограничивающей транспорт компонентов через мембрану.

Для оценки транспортных свойств композиционные АН-0/ПАН^{CaCl₂} и АН-5/ПАН^{CaCl₂} мембраны были протестированы в первапорационной дегидратации изопропанола (12-100 масс. % воды). Полученные результаты, а именно, удельная производительность, содержание воды в пермеате и фактор разделения представлены на рис. 18.



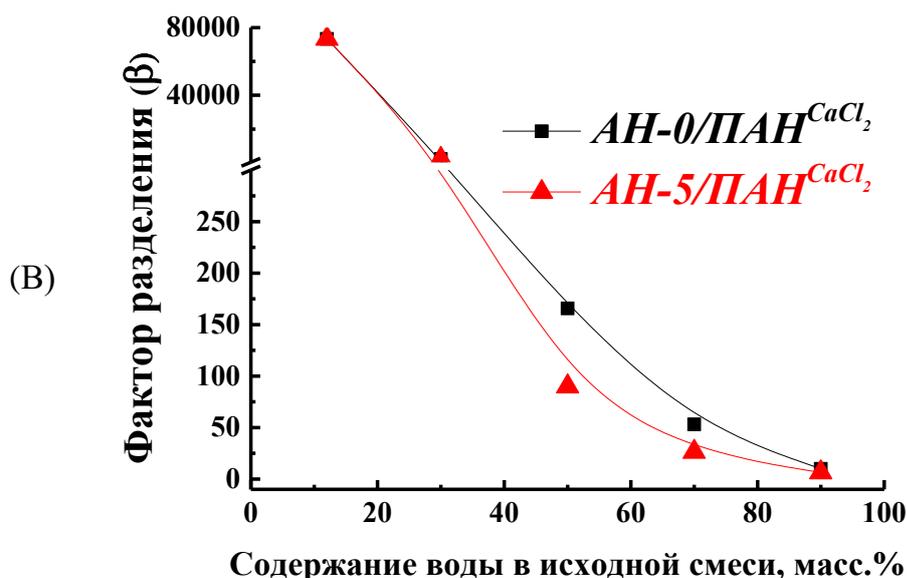


Рисунок 18. Зависимости (А) удельной производительности, (Б) содержания воды в пермеате и (В) фактора разделения от содержания воды в исходной смеси для сшитых композиционных АН-0/ПАН^{CaCl2} и АН-5/ПАН^{CaCl2} мембран при первапорационной дегидратации изопропанола (12-100 масс. % воды) при 22 °С

Разработанные композиционные сшитые мембраны продемонстрировали более высокие значения удельной производительности (0,5-3,8 кг/(м²ч) для мембраны АН-0/ПАН^{CaCl2} и 0,6-5,7 кг/(м²ч) для мембраны АН-5/ПАН^{CaCl2}) по сравнению с диффузионными сшитыми мембранами (0,2-0,5 кг/(м²ч) для мембраны АН-0^{CaCl2} и 0,2-1,2 кг/(м²ч) для мембраны АН-5^{CaCl2}). Кроме того, модифицированная композиционная АН-5/ПАН^{CaCl2} мембрана показала значения удельной производительности примерно в 1,5 раза больше по сравнению с АН-0/ПАН^{CaCl2} мембраной (рис. 18А). Содержание воды в пермеате и фактор разделения АН-5/ПАН^{CaCl2} мембраны были незначительно ниже по сравнению с АН-0/ПАН^{CaCl2} мембраной (рис. 18Б,В). Таким образом, разработанная модифицированная композиционная сшитая АН-5/ПАН^{CaCl2} мембрана имеет оптимальные транспортные свойства (самые высокие значения удельной производительности и высокую селективность) при первапорационном разделении смеси вода/изопропанол в широком диапазоне концентраций. Данная мембрана перспективна для промышленного применения в процессах дегидратации.

3.3. Сравнение с ранее описанными АН мембранами

Для демонстрации перспективности в промышленных процессах дегидратации и актуальности применения фуллеренола в качестве модификатора было проведено сравнение транспортных свойств (удельной производительности и фактора разделения) разработанных в данной работе АН-5^{CaCl2} и АН-5/ПАН^{CaCl2} мембран и описанных в литературе мембран на основе АН, применяемых в первапорационной дегидратации изопропанола, при условиях, близких к данному исследованию. Кроме того, в рамках данной работы проводилась первапорационная дегидратация изопропанола (12 масс. % воды) с использованием коммерческой мембраны PERVARTM 1201 производства Sulzer Chemtech, которая представляет собой композиционную шитую мембрану, применяющуюся для дегидратации смесей с содержанием воды до 80 масс. % [118]. Результаты сравнения представлены в табл. 6.

Таблица 6. Сравнение транспортных свойств мембран на основе АН, использующихся при дегидратации изопропанола

Мембраны	Содержание воды в исходной смеси, масс. %	Т, °С	Уд. производительность, кг/(м ² ч)	Фактор разделения (β)	Ссылки
АН-5 ^{CaCl2}	12	22	0,240	73326	Данная работа
АН-5/ПАН ^{CaCl2}	12	22	0,641	73326	Данная работа
PERVAR TM 1201	12	22	0,028	73326	Данная работа
АН/МУНТ-Х (2%)	10	30	0,218	6419	[105]
АН/ФМК (10%)	10	30	0,282	9028	[119]

Продолжение табл. 6.

АН/ФВК+ (NH ₄) ₂ CO ₃ (10%)	10	30	0,316	8991	[120]
АН/АПТЭС+ ТЭОС (30%)	5	30	0,044	17253	[121]
АН/желатин (10%)	10	30	0,085	4277	[70]

МУНТ-Х – многослойные углеродные нанотрубки, модифицированные хитозаном, ФМК – фосфорно-молибденовая кислота, ФВК – фосфорно-вольфрамовая кислота, АПТЭС – 3-аминопропилтриэтоксисилан, ТЭОС – триэтоксисилан.

Было показано, что разработанная диффузионная мембрана АН-5^{CaCl₂} демонстрирует наивысший фактор разделения и несколько уступает в удельной производительности по сравнению с модифицированными диффузионными мембранами, полученными в более ранних исследованиях. Разработка композиционной АН-5/ПАН^{CaCl₂} мембраны обеспечила наивысший фактор разделения и высокую удельную производительность первапорационного разделения азеотропной вода/изопропанол (12/88 масс. %) смеси. Также было продемонстрировано, что удельная производительность полученной АН-5/ПАН^{CaCl₂} мембраны примерно в 23 раза выше по сравнению с коммерческой мембраной PERVARTM 1201 в процессе первапорационной дегидратации изопропанола из азеотропной смеси (12 масс.% воды) при 22 °С при том же уровне селективности (73326 фактор разделения), что подтверждает перспективу применения разработанной композиционной АН-5/ПАН^{CaCl₂} мембраны в промышленности для процессов дегидратации (например, для очистки сточных вод и очистки химических веществ).

ВЫВОДЫ

Были разработаны новые диффузионные и композиционные мембраны на основе биополимера альгината натрия, модифицированного наночастицами водорастворимого производного фуллерена – полигидроксилированного фуллерена, без дополнительной обработки и сшитые с использованием сшивающего агента – хлорида кальция (CaCl_2). Сшивание мембран привело к увеличению стабильности мембран при первапорационном разделении растворов с высоким содержанием воды, что определяет перспективное применение разработанных мембран в промышленной дегидратации.

Структурные и физико-химические свойства мембран были изучены методами ИК-Фурье спектроскопии, сканирующей электронной (СЭМ) и атомно-силовой (АСМ) микроскопии и экспериментами по набуханию. Методом ИК-Фурье спектроскопии было показано образование водородных связей между фуллеренолом и АН для несшитых мембран. Для сшитых водным раствором 1,25 масс. % хлорида кальция мембран с помощью ИК-Фурье спектроскопии было показано сшивание полимерных цепей АН в форме «яичной скорлупы». Данные СЭМ и АСМ продемонстрировали значительное увеличение шероховатости внутренней морфологии и поверхности модифицированных фуллеренолом АН мембран. Данный эффект был более выраженным для сшитых мембран. Результаты экспериментов по измерению степени набухания продемонстрировали, что сшивание АН мембран хлоридом кальция делает их стабильными в воде.

Транспортные свойства разработанных мембран на основе АН и композита АН/фуллеренол были изучены в первапорационной дегидратации изопропанола. Методом газовой хроматографии было показано, что все разработанные мембраны являются высокоселективными по отношению к воде. Было показано, что введение 5 масс. % фуллеренола в матрицу АН (АН-5 мембрана) приводит к увеличению производительности на 48% по сравнению с мембраной на основе чистого альгината натрия (АН-0 мембрана). Сшивание хлоридом кальция АН-0 и АН-5 мембран позволило их применять для первапорационной дегидратации изопропанола в широком концентрационном диапазоне (12-100 масс. % воды), в то время как несшитые АН-0 и АН-5 мембраны разрушались при первапорации смесей, в которых выше 50 и 70 масс. % воды, соответственно. С целью дальнейшего увеличения

производительности диффузионной сшитой АН-5^{CaCl2} мембраны была разработана композиционная мембрана с тонким селективным слоем на основе композита АН/фуллеренол (5 масс. %), нанесенным на коммерческую пористую мембрану (подложку) из полиакрилонитрила (ПАН). АН-5/ПАН^{CaCl2} мембрана продемонстрировала увеличенную удельную производительность в 4,24 раза по сравнению с несшитой АН-0 мембраной при первапорационном разделении вода/изопропанол (12/88 масс. %) смеси и на 27-48% по сравнению с сшитой АН-0/ПАН^{CaCl2} мембраной при первапорационном разделении вода/изопропанол смеси в широком концентрационном диапазоне (12-90 масс. % воды). Разработанная АН-5/ПАН^{CaCl2} мембрана обладала наилучшими транспортными характеристиками: 0,64-2,89 кг/(м²·ч) удельная производительность и не менее 98 масс. % воды в пермеате при первапорационном разделении вода/изопропанол смеси в широком концентрационном диапазоне (12-90 масс. % воды) при 22 °С. Кроме того, удельная производительность разработанной АН-5/ПАН^{CaCl2} мембраны примерно в 23 раза выше по сравнению с коммерческой мембраной PERVAPTM 1201 компании Sulzer Chemtech в процессе первапорационной дегидратации изопропанола (12 масс. % воды) при 22 °С при том же уровне селективности (73326 фактор разделения).

Таким образом, за счет разработки новой высокоэффективной и экологичной композиционной мембраны на основе альгината натрия, модифицированного фуллеренолом, была проведена оптимизация процесса первапорационного разделения изопропанол/вода смеси. Мембрана АН-5/ПАН^{CaCl2} является перспективной для промышленного процесса дегидратации изопропанола благодаря высокой производительности при высокой селективности и стабильности мембраны.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор работы выражает искреннюю благодарность научной группе мембранных материалов и мембранных методов разделения, в особенности научному руководителю Дмитренко М.Е. От начала работы в научной группе и по сей день Мария Евгеньевна помогала рекомендациями и советами, оказывала моральную поддержку. Также автор выражает благодарность рецензенту данной работы, Семёнову К.Н., за рекомендации, вопросы и замечания.

Данное исследование поддержано Российским Научным Фондом, грант № 19-73-00105. Экспериментальная работа была поддержана ресурсными центрами Санкт-Петербургского государственного университета: "Нанотехнологии", "Магнитно-резонансные методы исследования", "Термогравиметрические и калориметрические методы исследования", "Рентгенодифракционные методы исследования", "Методы анализа состава вещества", Криогенным отделом, "Нанофотоника", "Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники" и "Геомодель".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Servel C., Favre E., Roizard D. Possibilities and limitations of pervaporation for improved acetic acid dehydration by distillation at industrial scale: A critical analysis // *Procedia Eng.* 2012. Vol. 44. 2065–2067 p.
2. Sae-Khow O., Mitra S. Pervaporation in chemical analysis // *J. Chromatogr. A.* Elsevier B.V., 2010. Vol. 1217, № 16. 2736–2746 p.
3. Li Y. et al. Combustion, performance and emissions characteristics of a spark-ignition engine fueled with isopropanol-n-butanol-ethanol and gasoline blends // *Fuel.* Elsevier Ltd, 2016. Vol. 184. 864–872 p.
4. Sirkov I.N. Nucleic Acid Isolation and Downstream Applications // *Nucleic Acids - From Basic Asp. to Lab. Tools.* 2016. 1–26 p.
5. Москвин Л.Н., Родинков О.В. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии: Учебник. 2 изд. Долгопрудный: Издательский Дом “Интеллект,” 2012. 352 с.
6. Moskvina L.N., Nikitina T.G. Membrane methods of substance separation in analytical chemistry // *J. Anal. Chem.* 2004. Vol. 59, № 1. 2–16 p.
7. Fontalvo J. et al. Comparing pervaporation and vapor permeation hybrid distillation processes // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005. Vol. 44, № 14. 5259–5266 p.
8. Ahmad S.A., Lone S.R. Hybrid Process (Pervaporation-Distillation): A Review // *Int. J. Sci. Eng. Res.* 2012. Vol. 3, № 5. 549–553 p.
9. Saleh T.A., Gupta V.K. An Overview of Membrane Science and Technology // *Nanomater. Polym. Membr.* 2016. 1–23 p.
10. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999. 513 с.
11. Орлов Н.С. Ультра-и микрофильтрация: учебное пособие. М.: РХТУ им. Менделеева, 2014. 117 с.
12. Huisman I.H. Microfiltration // *Science (80-.).* 1997. 1764–1777 p.
13. Charcosset C. Membrane Processes in Biotechnology and Pharmaceutics. Microfiltration. Elsevier B. 2012. 101–141 p.
14. Баландина А.Г. et al. Развитие мембранных технологий и возможность их применения для очистки сточных вод предприятий химии и нефтехимии // *Нефтегазовое дело.* 2015. Вып. 5, 336–375 с.
15. Li X., Jiang L., Li H. Application of Ultrafiltration Technology in Water Treatment //

- IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci. 2018. Vol. 186, № 3.
16. Mohammad A.W. et al. Ultrafiltration in Food Processing Industry: Review on Application, Membrane Fouling, and Fouling Control // *Food Bioprocess Technol.* 2012. Vol. 5, № 4. 1143–1156 p.
 17. Десятов А.В. et al. ОПЫТ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕМБРАННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ОЧИСТКИ И ОПРЕСНЕНИЯ ВОДЫ. М.: ХИМИЯ, 2008. 240 с.
 18. Wang Y.N., Wang R. Reverse osmosis membrane separation technology // *Membrane Separation Principles and Applications: From Material Selection to Mechanisms and Industrial Uses.* Elsevier Inc., 2018. 1–45 p.
 19. Wenten I.G., Khoiruddin. Reverse osmosis applications: Prospect and challenges // *Desalination.* Elsevier B.V., 2016. Vol. 391. 112–125 p.
 20. Koyuncu I. et al. Advances in water treatment by microfiltration, ultrafiltration, and nanofiltration // *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment: Materials, Processes and Applications.* 2015. Vol. 2019. 83–128 p.
 21. Vatai G. Nanofiltration application in food technology and environmental protection // *Integration of Membrane Processes into Bioconversions.* Springer, Boston, MA, 2000. 155–163 p.
 22. Bolto B., Hoang M., Tran T. Review of piezodialysis - salt removal with charge mosaic membranes // *Desalination.* Elsevier B.V., 2010. Vol. 254, № 1–3. 1–5 p.
 23. Malek K., Coppens M.O. Knudsen self- and Fickian diffusion in rough nanoporous media // *J. Chem. Phys.* 2003. Vol. 119, № 5. 2801–2811 p.
 24. Giorno L., Drioli E., Strathmann H. Encyclopedia of Membranes // *Encyclopedia of Membranes.* Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2015. 1–6 p
 25. Ильина С.И. Электромембранные Процессы: Учебное Пособие. М.: РХТУ им. Менделеева, 2013. 57 с.
 26. Mitko K., Turek M. Innovations in electromembrane processes // *Copernican Lett.* 2015. Vol. 6, № June 2017. 34 p.
 27. Hell F., Lahnsteiner J. The Application of Electrodialysis for Drinking Water Treatment // *Water Resources Quality.* Berlin: Springer, Berlin, Heidelberg, 2002. 315–327 p.
 28. Fidaleo M., Moresi M. Electrodialysis Applications in The Food Industry // *Adv. Food Nutr. Res.* 2006. Vol. 51, № 06. 265–360 p.
 29. Strathmann H. Electrodialysis and its Application in the Chemical Process Industry //

- Sep. Purif. Rev. 1985. Vol. 14, № 1. 41–66 p.
30. Reza Shirzad Kebria M., Rahimpour A. Membrane Distillation: Basics, Advances, and Applications // *Adv. Membr. Technol.* 2020. 1–21 p.
 31. Souhaimi M.K., Matsuura T. Membrane Distillation // *Membr. Distill.* 2011. № MD. 483–496 p.
 32. Vink H., Chishti S.A.A. Thermal osmosis in liquids // *J. Memb. Sci.* 1976. Vol. 1, № C. 149–164 p.
 33. Sridhar S., Bee S., Bhargava S. Membrane-based Gas Separation: Principle, Applications and Future Potential // *Chem. Eng. Dig.* 2014. Vol. 1, № 1. 1–25 p.
 34. Ismail A.F., Khulbe K.C., Matsuura T. Application of Gas Separation Membranes // *Gas Separation Membranes: Polymeric and Inorganic*. Switzerland: Springer International Publishing, 2015. 241–287 p.
 35. Soria A.C. et al. Sample preparation for the determination of carbohydrates in food and beverages // *Comprehensive Sampling and Sample Preparation*. Elsevier Inc., 2012. Vol. 4. 213–243 p.
 36. Singh R., Hankins N.P. Introduction to Membrane Processes for Water Treatment // *Emerging Membrane Technology for Sustainable Water Treatment*. Elsevier Inc., 2016. 15–52 p.
 37. Harcum S.W. Purification of protein solutions // *Biologically Inspired Textiles: A volume in Woodhead Publishing Series in Textiles*. Woodhead Publishing Limited, 2008. 26–43 p.
 38. Kislik V.S. Liquid Membrane Separation // *Encyclopedia of Membranes*. Berlin: Springer, Berlin, Heidelberg, 2016. 1083–1113 p.
 39. Dutta B.K., Ji W., Sikdar S.K. Pervaporation: Principles and Applications // *Sep. Purif. Methods*. 1996. Vol. 25, № 2. 131–224 p.
 40. Jyoti G., Keshav A., Anandkumar J. Review on Pervaporation: Theory, Membrane Performance, and Application to Intensification of Esterification Reaction // *J. Eng. (United Kingdom)*. 2015. Vol. 2015. 1–24 p.
 41. Penkova A. V. et al. Novel pervaporation mixed matrix membranes based on polyphenylene isophthalamide modified by metal–organic framework UiO-66(NH₂)-EDTA for highly efficient methanol isolation // *Sep. Purif. Technol.* Elsevier B.V., 2021. Vol. 263, № November 2020. № 118370.

42. Krupiczka R., Koszorz Z. Activity-based model of the hybrid process of an esterification reaction coupled with pervaporation // *Sep. Purif. Technol.* 1999. Vol. 16, № 1. 55–59 p.
43. Figueiredo K.C. de S., Salim V.M.M., Borges C.P. Synthesis and characterization of a catalytic membrane for pervaporation-assisted esterification reactors // *Catal. Today.* 2008. Vol. 133–135, № 1–4. 809–814 p.
44. Izquierdo-Ferrero J.M., Fernández-Romero J.M., Luque De Castro M.D. On-line flow injection-pervaporation of beer samples for the determination of diacetyl // *Analyst.* 1997. Vol. 122, № 2. 119–122 p.
45. Rupasinghe T. et al. Pervaporation-flow injection determination of arsenic based on hydride generation and the molybdenum blue reaction // *Anal. Chim. Acta.* 2001. Vol. 445, № 2. 229–238 p.
46. Nangare D.M., Suseeladevi M. Hybrid Pervaporation / Distillation Process for Ethanol-Water Separation , Effect of Distillation Column Side Stream // *Asian J. Sci. Technol.* 2017. Vol. 8, № 11. 6522–6525 p.
47. Verhoef A. et al. Simulation of a hybrid pervaporation-distillation process // *Comput. Chem. Eng.* 2008. Vol. 32, № 6. 1135–1146 p.
48. Koczka K., Mizsey P., Fonyo Z. Rigorous modelling and optimization of hybrid separation processes based on pervaporation // *Cent. Eur. J. Chem.* 2007. Vol. 5, № 4. 1124–1147 p.
49. Jose T., George S.C., Thomas S. Hybrid pervaporation process // *Polymer Nanocomposite Membranes for Pervaporation. INC,* 2020. 393–407 p.
50. Lone S., Syed Akhlaq A., Vimal K. Modeling and Simulation of a Hybrid Process (Pervaporation+Distillation) using MATLAB // *J. Chem. Eng. Process Technol.* 2015. Vol. 06, № 03. 1–6 p.
51. González B., Ortiz I. Modelling and simulation of a hybrid process (pervaporation-distillation) for the separation of azeotropic mixtures of alcohol-ether // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2002. Vol. 77, № 1. 29–42 p.
52. Servel C. et al. Improved energy efficiency of a hybrid pervaporation/distillation process for acetic acid production: Identification of target membrane performances by simulation // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. Vol. 53, № 18. 7768–7779 p.
53. Kim H.G. et al. Distillation-pervaporation membrane hybrid system for

- epichlorohydrin and isopropyl alcohol recovery in epoxy resin production process // *Sep. Purif. Technol.* Elsevier B.V., 2021. Vol. 254, № December 2019. № 117678.
54. Sosa M.A., Espinosa J. Feasibility analysis of isopropanol recovery by hybrid distillation/ pervaporation process with the aid of conceptual models // *Sep. Purif. Technol.* 2011. Vol. 78, № 2. 237–244 p.
 55. Wang L. et al. Pervaporation-flow injection determination of ammonia in the presence of surfactants // *Anal. Chim. Acta.* 2000. Vol. 416, № 2. 177–184 p.
 56. Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. Изд. 3. Л.: Химия, 1983. 352 с.
 57. Кристиан Г. Аналитическая химия. Том 2. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. 504 с.
 58. Яшин Я.И. Физико-химические основы хроматографического разделения. М.: Химия, 1976. 216 с.
 59. Sokolan N. et al. Development of Basic Technology for Obtaining Sodium Alginate from Brown Algae // *KnE Life Sci.* 2020. Vol. 2020. 1–11 p.
 60. Manabe N. et al. Efficacy of adding sodium alginate to omeprazole in patients with nonerosive reflux disease: A randomized clinical trial // *Dis. Esophagus.* 2012. Vol. 25, № 5. 373–380 p.
 61. Giannini E.G. et al. A comparison between sodium alginate and magaldrate anhydrous in the treatment of patients with gastroesophageal reflux symptoms // *Dig. Dis. Sci.* 2006. Vol. 51, № 11. 1904–1909 p.
 62. Chaturvedi K. et al. Sodium alginate in drug delivery and biomedical areas // *Natural Polysaccharides in Drug Delivery and Biomedical Applications.* Elsevier Inc., 2019. 59–100 p.
 63. Aderibigbe B.A., Buyana B. Alginate in wound dressings // *Pharmaceutics.* 2018. Vol. 10, № 42. 1-19 p.
 64. Brownlee I.A. et al. Applications of Alginates in Food. 2009. 211–228 p.
 65. Mancini F., McHugh T.H. Fruit-alginate interactions in novel restructured products // *Nahrung - Food.* 2000. Vol. 44, № 3. 152–157 p.
 66. Majeed H., Bhatti H.N., Bhatti I.A. Replacement of sodium alginate polymer, urea and sodium bicarbonate in the conventional reactive printing of cellulosic cotton // *J. Polym. Eng.* 2019. Vol. 39, № 7. 661–670 p.
 67. Li J., He J., Huang Y. Role of alginate in antibacterial finishing of textiles // *Int. J. Biol.*

- Macromol. Elsevier B.V., 2017. Vol. 94. 466–473 p.
68. Lesser M.A. Alginates in drugs and cosmetics // *Econ. Bot.* 1950. Vol. 4, № 4. 317–321 p.
 69. Dmitrenko M. et al. Novel membranes based on hydroxyethyl cellulose/sodium alginate for pervaporation dehydration of isopropanol // *Polymers (Basel)*. 2021. Vol. 13, № 5. 1–33 p.
 70. Sajjan A.M., Premakshi H.G., Kariduraganavar M.Y. Synthesis and characterization of polyelectrolyte complex membranes for the pervaporation separation of water–isopropanol mixtures using sodium alginate and gelatin // *Polym. Bull. Springer Berlin Heidelberg*, 2018. Vol. 75, № 2. 851–875 p.
 71. Wang W. et al. Immobilization of sodium alginate sulfates on polysulfone ultrafiltration membranes for selective adsorption of low-density lipoprotein // *Acta Biomater. Acta Materialia Inc.*, 2014. Vol. 10, № 1. 234–243 p.
 72. Wu P. et al. An alginate active layer of polyether sulfone membrane suppresses algae-fouling in repeated filtration of: *Chlorella vulgaris* for a higher recovery of water permeation flux // *Environ. Sci. Water Res. Technol. Royal Society of Chemistry*, 2019. Vol. 5, № 12. 2162–2171 p.
 73. Amiri S. et al. Fabrication and characterization of a novel polyvinyl alcohol-graphene oxide-sodium alginate nanocomposite hydrogel blended PES nanofiltration membrane for improved water purification // *Sep. Purif. Technol. Elsevier*, 2020. Vol. 250, №117216.
 74. Chen X. et al. A novel composite nanofiltration (NF) membrane prepared from sodium alginate/polysulfone by epichlorohydrin cross-linking // *Desalin. Water Treat.* 2011. Vol. 30, № 1–3. 146–153 p.
 75. Bhat S.D., Aminabhavi T.M. Pervaporation separation using sodium alginate and its modified membranes - A review // *Sep. Purif. Rev.* 2007. Vol. 36, № 3. 203–229 p.
 76. Huang R.Y.M., Pal R., Moon G.Y. Characteristics of sodium alginate membranes for the pervaporation dehydration of ethanol-water and isopropanol-water mixtures // *J. Memb. Sci.* 1999. Vol. 160, № 1. 101–113 p.
 77. Kalyani S. et al. Separation of ethanol-water mixtures by pervaporation using sodium alginate/poly(vinyl pyrrolidone) blend membrane crosslinked with phosphoric acid // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006. Vol. 45, № 26. 9088–9095 p.

78. Kalyani S. et al. Pervaporation separation of ethanol-water mixtures through sodium alginate membranes // *Desalination*. 2008. Vol. 229, № 1–3. 68–81 p.
79. Yang G. et al. Effects of Ca²⁺ bridge cross-linking on structure and pervaporation of cellulose/alginate blend membranes // *J. Memb. Sci.* 2000. Vol. 175, № 1. 53–60 p.
80. Premakshi H.G., Kariduraganavar M.Y., Mitchell G.R. Crosslinked nanocomposite sodium alginate-based membranes with titanium dioxide for the dehydration of isopropanol by pervaporation // *Molecules*. 2020. Vol. 25, № 6. 1–21 p.
81. Kariduraganavar M.Y., Rachipudi P.S. Development of crosslinked sodium-alginate membranes using polystyrene sulfonic acid-co-maleic acid for pervaporation dehydration of isopropanol // *Procedia Eng.* 2012. Vol. 44. 884–889 p.
82. Divya Nataraj, Reddy N. Chemical Modifications of Alginate and Its Derivatives // *Int. J. Chem. Res.* 2019. Vol. 4, № 1. 1–17 p.
83. Adoor S.G. et al. Mixed matrix membranes of sodium alginate and poly(vinyl alcohol) for pervaporation dehydration of isopropanol at different temperatures // *Polymer (Guildf)*. 2007. Vol. 48, № 18. 5417–5430 p.
84. Reddy K.M. et al. Sodium alginate-TiO₂ mixed matrix membranes for pervaporation dehydration of tetrahydrofuran and isopropanol // *Des. Monomers Polym.* 2007. Vol. 10, № 4. 297–309 p.
85. Dudek G. et al. Clustering method performance assessment of alginate hybrid membranes for pervaporation dehydration of ethanol // *Chem. Eng. Res. Des. Institution of Chemical Engineers*, 2019. Vol. 144. 483–493 p.
86. Adoor S.G. et al. Aluminum-rich zeolite beta incorporated sodium alginate mixed matrix membranes for pervaporation dehydration and esterification of ethanol and acetic acid // *J. Memb. Sci.* 2008. Vol. 318, № 1–2. 233–246 p.
87. Bhat S.D., Aminabhavi T.M. Zeolite K-LTL-loaded sodium alginate mixed matrix membranes for pervaporation dehydration of aqueous-organic mixtures // *J. Memb. Sci.* 2007. Vol. 306, № 1–2. 173–185 p.
88. Kuzminova A.I. et al. Sustainable composite pervaporation membranes based on sodium alginate modified by metal organic frameworks for dehydration of isopropanol // *J. Memb. Sci. Elsevier B.V.*, 2021. Vol. 626. №119194.
89. Su Z. et al. Amine-functionalized metal organic framework (NH₂-MIL-125(Ti)) incorporated sodium alginate mixed matrix membranes for dehydration of acetic acid

- by pervaporation // RSC Adv. Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 5, № 120. 99008–99017 p.
90. Ji C.H., Xue S.M., Xu Z.L. Novel Swelling-Resistant Sodium Alginate Membrane Branching Modified by Glycogen for Highly Aqueous Ethanol Solution Pervaporation // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2016. Vol. 8, № 40. 27243–27253 p.
 91. Vinogradova L.V. et al. C60 fullerene-containing polymer stars in mixed matrix membranes // Nanosyst. Physics, Chem. Math. 2016. Vol. 7, № 1. 118–124 p.
 92. Penkova A. V. et al. Impact of fullerene loading on the structure and transport properties of polysulfone mixed-matrix membranes // J. Mater. Sci. Springer US, 2016. Vol. 51, № 16. 7652–7659 p.
 93. Kusworo T.D., Johari S., Widiassa I.N. The Uses of Carbon Nanotubes Mixed Matrix Membranes (MMM) for Biogas Purification // Int. J. Waste Resour. 2012. Vol. 2, № 1. 5–10 p.
 94. Shen J. nan et al. Pervaporation of benzene/cyclohexane mixtures through mixed matrix membranes of chitosan and Ag⁺/carbon nanotubes // J. Memb. Sci. Elsevier, 2014. Vol. 462. 160–169 p.
 95. Qian X. et al. Chitosan/graphene oxide mixed matrix membrane with enhanced water permeability for high-salinity water desalination by pervaporation // Desalination. 2018. Vol. 438, 83–96 p.
 96. Salahchini Javanmardi M., Ameri E. Pervaporation characteristics of PDMS/PMHS nanocomposite membranes inclusive multi-walled carbon nanotubes for improvement of acetic acid–methanol esterification reaction // Polym. Bull. Springer Berlin Heidelberg, 2020. Vol. 77, № 5. 2591–2609 p.
 97. Azimi H. et al. Separation of organic compounds from ABE model solutions via pervaporation using activated carbon/PDMS mixed matrix membranes // Membranes (Basel). 2018. Vol. 8, № 3. 1–15 p.
 98. Sanip S.M. et al. Carbon nanotubes based mixed matrix membrane for gas separation // Adv. Mater. Res. 2012. Vol. 364. 272–277 p.
 99. Feng B., Xu K., Huang A. Synthesis of graphene oxide/polyimide mixed matrix membranes for desalination // RSC Adv. Royal Society of Chemistry, 2017. Vol. 7, № 4. 2211–2217 p.
 100. Khazaei A. et al. Poly(Vinyl Alcohol)/Graphene Oxide Mixed Matrix Membranes for

- Pervaporation of Toluene and Isooctane // *Polym. - Plast. Technol. Eng.* Taylor & Francis, 2017. Vol. 56, № 12. 1286–1294 p.
101. Gupta S., Thorat G.B., Murthy Z.V.P. Mixed Matrix PVA-GO-TiO₂ Membranes for the Dehydration of Isopropyl Alcohol by Pervaporation // *Macromol. Res.* 2020. Vol. 28, № 6. 587–595 p.
 102. Han G.L. et al. Poly(vinyl alcohol)/carboxyl graphene mixed matrix membranes: High-power ultrasonic treatment for enhanced pervaporation performance // *J. Appl. Polym. Sci.* 2020. Vol. 137, № 14. 1–8 p.
 103. Keteng C. et al. Enhanced water permeation through sodium alginate membranes by incorporating graphene oxides // *J. Memb. Sci. Elsevier*, 2014. Vol. 469. 272–283 p.
 104. Suhas D.P. et al. Graphene-loaded sodium alginate nanocomposite membranes with enhanced isopropanol dehydration performance via pervaporation technique // *RSC Adv.* 2013. Vol. 3, № 38. 17120–17130 p.
 105. Sajjan A.M. et al. Novel approach for the development of pervaporation membranes using sodium alginate and chitosan-wrapped multiwalled carbon nanotubes for the dehydration of isopropanol // *J. Memb. Sci. Elsevier*, 2013. Vol. 425–426. 77–88 p.
 106. Grebowski J., Kazmierska P., Krokosz A. Fullerenols as a new therapeutic approach in nanomedicine // *Biomed Res. Int.* 2013. Vol. 2013. 1–9 p.
 107. Chaudhuri P. et al. Fullerene-cytotoxic conjugates for cancer chemotherapy // *ACS Nano.* 2009. Vol. 3, № 9. 2505–2514 p.
 108. Zolotarev A.A. et al. Impact resistance of cement and gypsum plaster nanomodified by water-soluble fullerenols // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013. Vol. 52, № 41. 14583–14591 p.
 109. Giacalone F., Martín N. Fullerene polymers: Synthesis and properties // *Chem. Rev.* 2006. Vol. 106, № 12. 5136–5190 p.
 110. Dmitrenko M. et al. Novel mixed matrix sodium alginate-fullerene membranes: Development, characterization, and study in pervaporation dehydration of isopropanol // *Polymers (Basel)*. 2020. Vol. 12, № 4.
 111. Dmitrenko M.E. et al. Development and investigation of novel polyphenylene isophthalamide pervaporation membranes modified with various fullerene derivatives // *Sep. Purif. Technol. Elsevier*, 2019. Vol. 226, 241–251 p.
 112. Penkova A. V. et al. Improvement of pervaporation PVA membranes by the controlled

- incorporation of fullerene nanoparticles // *Mater. Des.* Elsevier B.V., 2016. Vol. 96. 416–423 p.
113. Penkova A. V. et al. Novel green PVA-fullerene mixed matrix supported membranes for separating water-THF mixtures by pervaporation // *Environ. Sci. Pollut. Res. Environmental Science and Pollution Research*, 2018. Vol. 25, № 21. 20354–20362 p.
 114. Penkova A. V. et al. Transport properties of cross-linked fullerene – PVA membranes // *Carbon* N. Y. 2014. Vol. 76. 446–450 p.
 115. Dmitrenko M.E. et al. Development and investigation of mixed-matrix PVA-fullerene membranes for acetic acid dehydration by pervaporation // *Sep. Purif. Technol.* Elsevier B.V., 2017. Vol. 187. 285–293 p.
 116. Dmitrenko M.E. et al. Investigation of new modification strategies for PVA membranes to improve their dehydration properties by pervaporation // *Appl. Surf. Sci.* Elsevier B.V., 2018. Vol. 450. 527–537 p.
 117. Dmitrenko M.E. et al. Investigation of polymer membranes modified by fullerene for dehydration of organic mixtures // *J. Phys. Conf. Ser.* 2017. Vol. 879, № 1.
 118. Simstich B., Oeller H.J. Membrane technology for the future treatment of paper mill effluents: Chances and challenges of further system closure // *Water Sci. Technol.* 2010. Vol. 62, № 9. 2190–2197 p.
 119. RajiniKanth V. et al. Study of enhanced physical and pervaporation properties in composite membrane // *Membr. Water Treat.* 2017. Vol. 8, № 5. 483–498 p.
 120. Adoor S.G. et al. Exploration of nanocomposite membranes composed of phosphotungstic acid in sodium alginate for separation of aqueous-organic mixtures by pervaporation // *Sep. Purif. Technol.* Elsevier B.V., 2013. Vol. 113. 64–74 p.
 121. Choudhari S.K., Premakshi H.G., Kariduraganavar M.Y. Development of novel alginate–silica hybrid membranes for pervaporation dehydration of isopropanol // *Polym. Bull.* Springer Berlin Heidelberg, 2016. Vol. 73, № 3. 743–762 p.