

## АННОТАЦИЯ

**на диссертационную работу Есжанова Армана Бахытжановича на тему «Гидрофобизация трековых мембран на основе полиэтилентерефталата для очистки водных сред методом мембранной дистилляции», представленной на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности «6D060600 – Химия»**

### **Общая характеристика диссертационного исследования**

Диссертационная работа посвящена изучению физико-химических закономерностей и разработке методов направленной модификации поверхности трековых мембран (ТМ) на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ) с целью получения гидрофобных мембран и управления коллоидно-химическими свойствами поверхности, исследованию их физико-химических свойств и изучению возможности применения полученных результатов в процессах мембранной дистилляции для очистки природных и сточных вод от солей, пестицидов и жидких радиационных отходов.

Диссертационная работа представлена в форме серии статей, опубликованных докторантом согласно требованиям пункта 5-1 Правил присуждения степеней, утвержденных приказом Министра образования и науки Республики Казахстан от 31 марта 2011 года № 127 (зарегистрирован в Реестре государственной регистрации нормативных правовых актов под № 6951) с изменением, внесенным приказом Министра образования и науки РК от 30.04.2020 № 170 и в соответствии с приказом Министра образования и науки РК от 09.03.2021 № 98.

**Актуальность работы.** В связи с нарастающей проблемой нехватки питьевой воды в мире, в том числе и в Казахстане, исследования методов по получению и очистке воды становятся крайне актуальными.

Основными загрязнителями воды являются нефть и нефтепродукты, ПАВ, пестициды, фенолы, тяжелые металлы, диоксины и др. Кроме того, стоит проблема очистки и концентрирования радионуклидов в жидкостях как природного, так и антропогенного характера (ядерные реакторы, Семипалатинский ядерный полигон). Среди методов очистки воды, особое место занимают мембранные процессы, характеризующиеся низкими энергозатратами, высокой селективностью и эффективностью.

Мембранная дистилляция (МД) представляет собой процесс очистки и/или концентрирования жидких сред, основанный на проницаемости мембраны для пара и непроницаемости для жидкости.

Существуют различные типы мембран, применяющиеся для целей очистки: изотропные, анизотропные, композитные; плоские, трубчатые, волоконные; плетенные, спеченные или формованные. Большинство работ посвящены изучению волокнистых мембран в процессах МД. Однако, выпускаемые в г. Нур-Султане трековые мембраны (ТМ) на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ) также имеют высокий потенциал для

использования в мембранной дистилляции, так как трековые мембраны характеризуются регулярной геометрией пор с возможностью контроля их количества на единицу площади и рекордно узким распределением пор по размерам. Все это обеспечивает высокую селективность мембран.

К числу основных характеристик пленочных материалов на основе полиэтилентерефталата следует отнести высокие прочностные и оптические характеристики, малые набухание и усадка, термостабильность. Однако названные параметры не являются универсальными преимуществами для всех применений. Эффективное их применение требует существенного расширения диапазона их характеристик (поровой структуры, гидрофобности/гидрофильности, создания на поверхности специальных химических групп). Таким образом, разработка методов направленного модифицирования с сохранением поровой структуры, с целью получения мембран с заданными физико-химическими свойствами и эксплуатационными характеристиками является важной научно-технической задачей.

**Степень разработанности проблемы.** Впервые термин «мембранная дистилляция» появился в патенте Б.Боделла и в работе М. Финдли в 1967 году, были исследованы различные материалы (алюминиевая фольга, целлюлозная бумага, стекло) и установлены требования к ним для процесса мембранной дистилляции прямого контакта [1,2].

В работе Алхудхири рассмотрены типы конфигураций мембранной дистилляции и характеристики мембран. Обзор показал необходимость сбора данных крупномасштабных исследований, разработки мембран с высокими гидрофобными свойствами и дальнейшего изучения влияния рабочих параметров [3].

Гидрофобность является основным свойством мембраны, которое играет важную роль в процессе мембранной дистилляции. В основном используются мембраны с большим краевым углом (более  $90^\circ$ ) и LEP более 2,5 бар.

Авторами [4] были изучены возможности использования нановолокнистых мембран, полученных методом электроспиннинга. Низкая селективность, толщина используемой мембраны негативно сказывается на теплопроводности.

Использование микропористых гидрофобных нановолокнистых ПВДФ мембран было изучено Симоном [5]. Среди недостатков стоит отметить низкую селективность мембран и производительность, а также постепенное загрязнение поверхности мембран.

Авторами были изучена модификация полиэфирсульфоновых (ПЭС) мембран золь-гель методом [6]. Низкая производительность мембран объясняется неравномерностью гидрофобного покрытия

Рядом авторов была предложена модификация ПЭС мембран из полиакрилонитрила (ПАН) плазменной обработкой в атмосфере четырехфтористого углерода [7,8]. Основным недостатком высокая токсичность и коррозионность ионов фтора.

Модификация ПЭС и ПВХ мембран методом радиационной прививочной полимеризации были изучены в работах Тоома и Лью [9,10]. Необходимость

проведения мембранной дистилляции с использованием вакуума является основным недостатком.

До настоящего времени отсутствуют работы, посвященные использованию трековых мембран в мембранной дистилляции. Характерной особенностью и преимуществом трековых мембран является регулярная геометрия пор с возможностью регулирования их количества на единицу площади и узкое распределение пор по размеру, малая толщина, что позволит решить проблемы селективности и производительности.

**Объекты исследования.** Объектами исследования являются трековые мембраны на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ ТМ), химические реакции на поверхности мембраны: реакция поликонденсации силанов (дихлордиметилсилан и перфтордодецилтрихлорсилан), реакции полимеризации триэтоксивинилсилана, стирола, иммобилизация на поверхность мембраны гидрофобных наночастиц на основе оксида кремния, физико-химические свойства модифицированных трековых мембран.

**Цель диссертационного исследования.** Целью настоящей работы является изучение физико-химических закономерностей и разработка методов направленной модификации поверхности трековых мембран для получения мембран с заданными химическими, гидрофобными свойствами и применение их для очистки модельных растворов, а также сточных вод.

**Задачи диссертационного исследования.** В ходе выполнения диссертационной работы были поставлены и решены следующие задачи:

- общие закономерности повышения гидрофобности трековых мембран на основе полиэтилентерефталата;

- изучение закономерностей изменения физико-химических свойств трековых мембран на основе полиэтилентерефталата (значение краевого угла смачивания (КУС), критическое давление проникновения (LEP), степень прививки) от условий проведения реакции поликонденсации силанов (дихлордиметилсилан и перфтордодецилтрихлорсилан) на поверхности мембраны;

- установление закономерностей изменения физико-химических свойств трековых мембран на основе полиэтилентерефталата от условий проведения фотоиницируемой прививочной реакции триэтоксивинилсилана, стирола на поверхности мембраны;

- закономерности изменения физико-химических свойств трековых мембран на основе полиэтилентерефталата при одновременном изменении химического состава поверхности и шероховатости мембран путем иммобилизации на поверхность мембраны гидрофобных наночастиц на основе оксида кремния;

- идентификация и установление строения модифицированных на поверхность мембран соединений, определение краевого угла смачивания (КУС), критического давления проникновения (LEP), степени прививки с использованием комплекса инструментальных физико-химических методов анализа: ультрафиолетовая (УФ) спектроскопия, инфракрасная (ИК)

спектроскопия, РФЭС, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия (EDX), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ);

- исследование модифицированных мембран в очистке воды от солей, пестицидов и жидких радиоактивных отходов методом мембранной дистилляции в режиме прямого контакта.

**Научная новизна исследования.** Научная новизна диссертационного исследования состоит в следующем:

- впервые с целью повышения гидрофобности исследована реакция поликонденсации силанов (дихлордиметилсилана и перфтордодецилтрихлорсилана) на поверхности трековых мембран. Установлены основные факторы, влияющие на степень прививки, изменение диаметров пор, КУС и LEP, механизм реакции поликонденсации;

- впервые с целью повышения гидрофобности была исследована фотоиницируемая прививочная полимеризация триэтоксивинилсилана, стирола, на поверхности трековых мембран на основе полиэтилентерефталата. Установлены основные факторы, влияющие на степень прививки, изменение диаметров пор, КУС и LEP, механизм реакции полимеризации на поверхности мембраны;

- впервые для повышения гидрофобности мембраны был применен метод покрытия ее поверхности наночастицами кремния с винильными группами. Термоинициатор, закрепленный на поверхности мембран, позволил прикрепить наночастицы кремния к поверхности мембраны путем образования ковалентных связей.

- впервые полученные модифицированные трековые мембраны на основе полиэтилентерефталата были применены в процессах мембранной дистилляции для очистки воды от NaCl, пестицидов и радионуклидов.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

- поликонденсация силанов (перфтордодецилтрихлорсилана и дихлордиметилсилана) на поверхности трековых мембран на основе полиэтилентерефталата при условиях реакции 20мМ раствора перфтордодецилтрихлорсилана в 2-пропанол, времени реакции – 24 ч обеспечивает высокую степень гидрофобизации мембран, при этом значение краевого угла смачивания (КУС) составляет  $109\pm 5^\circ$ , критическое давление проникновения (LEP) – 3,4 бар), диаметр пор до 210 нм;

- оптимальными параметрами проведения реакции фотоиницируемой прививочной полимеризации триэтоксивинилсилана (ТЭВС) являются: 20% раствор ТЭВС в дихлорэтаноле с добавлением винилимидазола в количестве 3,3%, время реакции – 1ч., расстояние до УФ-источника – 10 см. При этом достигается повышение критического давления проникновения- LEP >4,3 бар с диаметрами пор 200 нм, краевой угол смачивания достигает значения до  $105\pm 5^\circ$ , что несколько меньше, чем для силанов( $109\pm 5^\circ$ );

- оптимальными параметрами проведения реакции полимеризации стирола являются: концентрация стирола – 40%, время реакции – 1ч., расстояние до УФ-источника – 7см. КУС составил  $99^\circ$ , при диаметре пор ~ 210 нм значение LEP составило 3,4 бар;

- одновременное изменение химического состава поверхности и шероховатости мембран путем иммобилизации на поверхность мембраны гидрофобных наночастиц на основе оксида кремния обеспечивает наиболее высокую степень гидрофобизации с увеличением КУС до  $125^\circ$  с диаметрами пор 315 нм, значение LEP составило 3,5 бар;

- использование полученных ПЭТФ ТМ с регулярной геометрией пор с возможностью контроля их количества на единицу площади и рекордно узким распределением пор по размерам, а также с достаточно высокими значениями по КУС и LEP ( $LEP > 2,5$  бар,  $КУС > 90^\circ$ ) обеспечивает высокую селективность мембран в процессах очистки воды от солей, пестицидов и радионуклидов методом МД.

- результаты применения трековых мембран, гидрофобизованных силанами, триэтоксивинилсиланом, полистиролом, иммобилизацией на поверхность мембраны кремниевых наночастиц для очистки воды от хлорида натрия. Сравнительный анализ производительности и степени очистки воды от солей показал, что мембраны, полученные методом иммобилизации кремниевых наночастиц обладают наиболее высоким значением производительности ( $15000 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$ ) и степенью очистки ( $\sim 93\%$ ) при диаметре пор  $\sim 315$  нм. При диаметрах пор 200 и 250 нм производительность составила 2200 и  $6500 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$ , а степени очистки –  $99\%$  и  $98\%$  соответственно;

- результаты применения трековых мембран, модифицированных полистиролом для очистки низкоактивных жидких радиоактивных отходов второго контура охлаждения исследовательского реактора ВВР-К (Институт ядерной физики, г.Алматы). Коэффициент дезактивации для мембран с диаметром пор 220 нм составил  $>85$  для  $^{60}\text{Co}$ ,  $>1727$  для  $^{137}\text{Cs}$ , 5 для  $^{41}\text{Am}$ . По степени очистки полученные мембраны превзошли в 4 раза коммерческие нановолокнистые ПТФЭ мембраны.

#### **Практическая значимость полученных результатов:**

Установленные закономерности изменения физико-химических свойств мембран от условий проведения химических реакций поликонденсации, полимеризации, иммобилизации на поверхность мембраны гидрофобных кремниевых наночастиц расширяют и углубляют представления о модификации мембран и являются существенным вкладом в теорию и практику направленной модификации поверхности трековых мембран. Получены 4 модификации трековых мембран на основе полиэтилентерефталата. Полученные мембраны испытаны в очистке водных сред от солей, пестицидов, жидких радиоактивных отходов методом мембранной дистилляции. Очистка воды от жидких радиоактивных отходов, полученных со второго контура реактора ВВР-К в Институте ядерной физики (г.Алматы) с помощью МД, в долгосрочной перспективе позволит преодолеть проблему захоронения большого количества низкофоновых жидких радиоактивных отходов ядерных реакторов и сконцентрировать их по объему. Результаты данных исследований являются значимым вкладом в решение проблемы нехватки питьевой воды и загрязнения окружающей среды.

**Личный вклад докторанта** заключается в планировании, непосредственном выполнении экспериментальной части работы, обработке и интерпретации полученных данных. Результаты исследования поверхности модифицированных мембран методами СЭМ, АСМ обсуждались совместно с сотрудниками технологической лаборатории трековых мембран и лаборатории физики твердого тела Астанинского филиала Института ядерной физики Министерства энергетики Республики Казахстан. Исследование рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией было проведено в Уральском центре коллективного пользования «Современные нанотехнологии». Обсуждение полученных результатов проходило совместно с научным руководителем и зарубежным консультантом.

**Связь работы с научно-исследовательскими программами.** Работа выполнена в рамках проекта грантового финансирования AP05132110 «Получение трековых мембран с заданными свойствами для мембранной дистилляции и прямого осмоса» (2018-2020 гг.).

**Апробация работы.** Результаты диссертационного исследования были представлены на международной научной конференции «Global science and innovations IV», (София, Болгария, 2018), на XIV Международной научной конференции студентов и молодых ученых «Наука и образование – 2019», (Нур-Султан, Казахстан, 2019), на III Форуме молодых ученых «Burabay Forum: международное сотрудничество Казахстана», (Нур-Султан, Казахстан, 2019), на 20-й международной конференции «Radiation Effects in Insulators» (Нур-Султан, Казахстан, 2019), на I Международной Школы-конференции «Атом.Наука.Технологии» (Алматы, 2021), на III Международным научном форуме «Ядерная наука и технологии» (2021г.)

**Информация о публикациях.** Основные результаты диссертационного исследования опубликованы в 14 печатных работах, полностью соответствующих теме диссертационного исследования, из них 5 статей (включая 1 обзорную статью) в рецензируемых научных журналах с ненулевым импакт – фактором, входящих в базу Scopus и Web of Science (Polymers – (IF-4.329, Q1), Separation and Purification Technology – (IF-5.774, Q1), Progress in Nuclear Energy (IF-1.508, Q2), Chemical Papers (IF-1.68, Q3), Membranes (IF-3.094, Q2):

1. **A.B.Yezhchanov**, I.V.Korolkov, S.S.Dosmagambetova, M.V.Zdorovets, Güven O. Recent progress in the membrane distillation and impact of track-etched membranes // Polymers. – 2021. – Vol.13(15). – P.1-28. **(IF-4.329, Q1)** <https://doi.org/10.3390/polym13152520>

2. I.V.Korolkov, **A.B.Yezhchanov**, M.V.Zdorovets Modification of PET ion track membranes for membrane distillation of low-level liquid radioactive wastes and salt solutions // Separation and Purification Technology. – 2019. – Vol.227. – P.1-9 **(IF-5,107, Q1)** <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115694>

3. M.V.Zdorovets, **A.B.Yezhchanov**, I.V.Korolkov, Y.G.Gorin Liquid low-level radioactive wastes treatment by using hydrophobized track-etched membrane // Progress in Nuclear Energy. – 2020. – Vol.118. – P.1-9 **(IF-1.569, Q2)** <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2019.103128>

4. **Yeszhanov A.B.**, Korolkov I.V., Gorin Y.G. Membrane distillation of pesticide solutions using hydrophobic track-etched membranes // Chemical Papers. – 2020. – Vol.74. – P.3445-3453 (**IF-1,680, Q3**) <https://doi.org/10.1007/s11696-020-01173-7>

5. Korolkov I.V, Kuandykova A., **Yeszhanov A.B.**, Güven O., Gorin Y.G., Zdorovets M.V. Modification of PET Ion-Track Membranes by Silica Nanoparticles for Direct Contact Membrane Distillation of Salt Solutions // Membranes – 2020. – Vol.10(11):322. – P.1-15(**IF-3.094, Q2**) <https://doi.org/10.3390/membranes10110322>

6. **Yeszhanov A.B.**, Korolkov I.V., Gorin Y.G., Zdorovets M.V., et al. Enhancement of membrane distillation of by hydrophobization with dichlorodimethylsilane // Химический журнал Казахстана. – 2019. - №2 (66). – С.208-216

7. **Yeszhanov A.B.**, Dosmagambetova S.S. Phenol solutions treatment by using hydrophobized track-etched membranes // Вестник КарГУ, серия Химия. – 2020. - №3(99). – С.99-109

8. **Yeszhanov A.B.**, Dosmagambetova S.S. Hydrophobization of PET track-etched membranes for direct contact membrane distillation of liquid radioactive wastes // Eurasian Physical Technical Journal. – 2020. - №2(34)Vol.17. – С.45-54

9. **Есжанов А.Б.**, Корольков И.В., Здоровец М.В., Горин Е.Г. Гидрофобизация ПЭТФ ТМ методом УФ-прививочной сополимеризации стирола и триэтоксивинилсилана// International Scientific Conference «Global Science and Innovations IV». – Sofia, Bulgaria, 2018. – P.107-111

10. **Есжанов А.Б.** Очистка жидких радиационных отходов методом мембранной дистилляции с применением модифицированных трековых мембран// Наука и образование 2019: сборник материалов X международной научной конф. студентов и молодых ученых. - Астана: ЕНУ, 2019. – С.971-974

11. **Есжанов А.Б.**, Корольков И.В., Здоровец М.В. Гидрофобизация ПЭТФ ТМ для прямой контактной мембранной дистилляции//Международный форум молодых ученых «Burabay forum: Международное сотрудничество Казахстана». – Нур-Султан, 2019. – С.44-50

12. **Yeszhanov A.B.**, Korolkov I.V., Gorin Y.G., Zdorovets M.V. Application of track-etched membranes in membrane distillation of saline, phenolic and radioactive low-level solutions//20th International Conference on Radiation Effects in Insulators (REI-20): proceedings of international conference. – Nur-Sultan, Kazakhstan, 2019. – P.100

13. **Есжанов А.Б.**, Корольков И.В., Здоровец М.В. Гидрофобизация ПЭТФ ТМ для прямой контактной мембранной дистилляции// I Международная школа-конференция «Атом. Наука. Технологии». – Алматы, Казахстан, 2021.

14. **Yeszhanov A.B.**, Korolkov I.V., Guven O., Dosmagambetova S.S., Zdorovets M.V. Membrane distillation of pesticide solutions// III Международный научный форум «Ядерная наука и технологии». – Алматы, Казахстан, 2021.