



ფაზური ინვერსიით მემბრანის მიღებისას დამლექავ და გამრეცხ აბაზანებში ხსნარების შედგენილობის კვლევა

გიორგი ბიბილეიშვილი¹, ლიანა ებანოიძე², მანანა მამულაშვილი³, ელენე კაკაბაძე⁴, ზაზა ჯავაშვილი⁵, მზია კეჭერაშვილი⁶, თინათინ ბუთხუზი⁷

¹ქიმიური და ბიოლოგიური ინჟინერიის აკადემიური დოქტორი, მთავარი მეცნიერი - e-mail 75bibileishvili@mail.com ORCID <https://orcid.org/0009-0003-7712-2436>

²ქიმიის აკადემიური დოქტორი, უფროსი მეცნიერი e-mail l.ebanoidze@gtu.ge
ORCID <https://orcid.org/0009-0008-9232-3515>

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის მემბრანული ტექნოლოგიების საინჟინრო ინსტიტუტი

აბსტრაქტი

ნაშრომში წარმოდგენილია ფაზური ინვერსიით მემბრანის მიღებისას დამლექავი და გამრეცხი აბაზანების ხსნარების შედგენილობის კვლევა II-160 მარკის იონომეტრზე და FTIR-ფურიე გარდაქმნის ინფრაწითელ სპექტრომეტრზე „TERMO NICOLET“, AVATAR 370. განსაზღვრულია დამლექავ და გამრეცხ ხსნარებში კათიონების - Li⁺, Na⁺, Ca⁺⁺, ანიონის - Cl⁻ კონცენტრაცია და სიხისტე. შესწავლილია მემბრანის ზედაპირის სტრუქტურა მასკანირებელ ზონდურ მიკროსკოპზე CERTUS STANDART V. დადგენილია დამლექი ხსნარის სიხისტის გავლენა მემბრანის საფილრაციო მახასიათებლებსა და ზედაპირის სტრუქტურაზე. მემბრანის რეცხვის შესაფასებლად განხორციელებულია გამრეცხი ხსნარის იონომეტრული და იწ-სპექტრომეტრული კვლევა სრული ნეიტრალური გარემოს მიღებამდე.

საკვანძო სიტყვები: მემბრანა, კათიონი, ანიონი, არაგამხსნელი, აბაზანა, ფაზური ინვერსია

ფაზური ინვერსიის მეთოდით მემბრანის ფორმირებისას პოლიმერის კონცენტრაცია, გამხსნელის ტიპი, არაგამხსნელის ბუნება, მისი პოლარულობა და სიხისტე, გამხსნელი-არაგამხსნელ შორის მიმდინარე პროცესის დიფუზიის სიჩქარე პირდაპირ გავლენას ახდენს მემბრანის მორფოლოგიასა და მის სატრანსპორტო თვისებებზე. ამ პირობების შერჩევა განსაზღვრავს თუ როგორი სტრუქტურის, ფორის ზომის, სიმქისის და წარმადობის მემბრანა წარმოიქმნება [1-5].

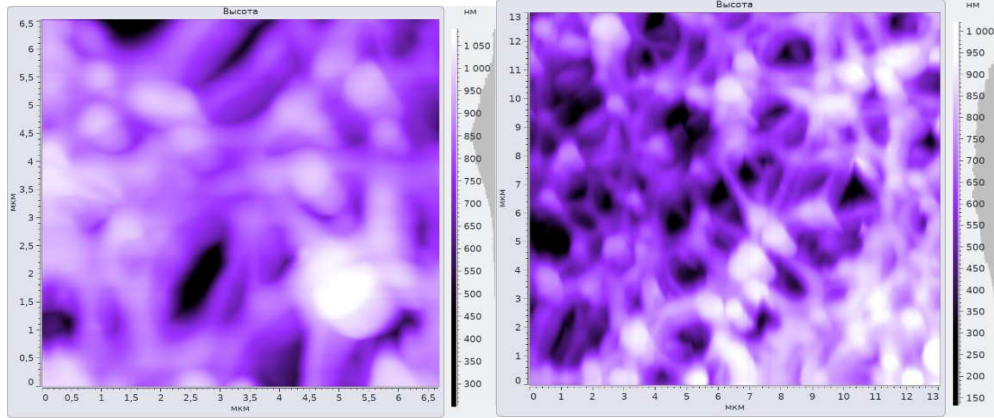
სამუშაოს მიზანს წარმოადგენდა ფაზური ინვერსიით მემბრანის მიღებისას დამლექავი და გამრეცხი აბაზანების ხსნარების შედგენილობის კვლევა იონომეტრული და იწ-სპექტრომეტრული მეთოდებით. განხორციელებულია მემბრანის დამლექავ და გამრეცხ

ხსნარებში კათიონების - Li^+ , Na^+ , Ca^{++} და ანიონის - Cl^- კონცენტრაციის განსაზღვრა და სიხისტის დადგენა I-160 მარკის იონომეტრზე ლითიუმის, ნატრიუმის, კალციუმის, ქლორის ელექტროდების საშუალებით [6]. კვლევისას გამოყენებულია სათანადო საკალიბრო და ბუფერული ხსნარები. ჩატარებულია გამრეცხი ხსნარის შედგენილობის კვლევა სპექტრომეტრული მეთოდით, რომლის იწ სპექტრები ჩაწერილია FTIR-ფურიე გარდაქმნის ინფრაწითელ სპექტრომეტრზე „TERMO NICOLET“, AVATAR 370, დიაპაზონით: $4000-400 \text{ სმ}^{-1}$ და გაზომვის სიზუსტით: 0.5 სმ^{-1} (ნიმუშები დამუშავებული ვაზელინში და დატანილია KBr -ის ფირფიტაზე) [7-8]. მაფორმირებელი ხსნარები გამოლექილია განსხვავებული შედგენილობის არაგამხსნელში ერთნაირი რეჟიმული პარამეტრების პირობებში. ფაზური ინვერსიის მეთოდით მიღებული მემბრანის ფორის ზომები განსაზღვრულია ბუმტულაკების წერტილის მეთოდით ლაბორატორიულ დანადგარზე MTSI-JM-5, ხოლო ხვედრითი წარმადობა - MTSI-BP-3. მემბრანების სტრუქტურა შესწავლილია მასკანირებელ ზონდურ მიკროსკოპზე CERTUS STANDART V [9-10]. სკანირების ფართობი იზომებოდა მიკრომეტრებში. მიღებული ექსპერიმენტული შედეგები მოცემულია ცხრილში 1.

ცხრილი 1. დამლექავი აბაზანის ხსნარის მარილოვანი შედგენილობა და მემბრანის საფილტრაციო მახასიათებლები

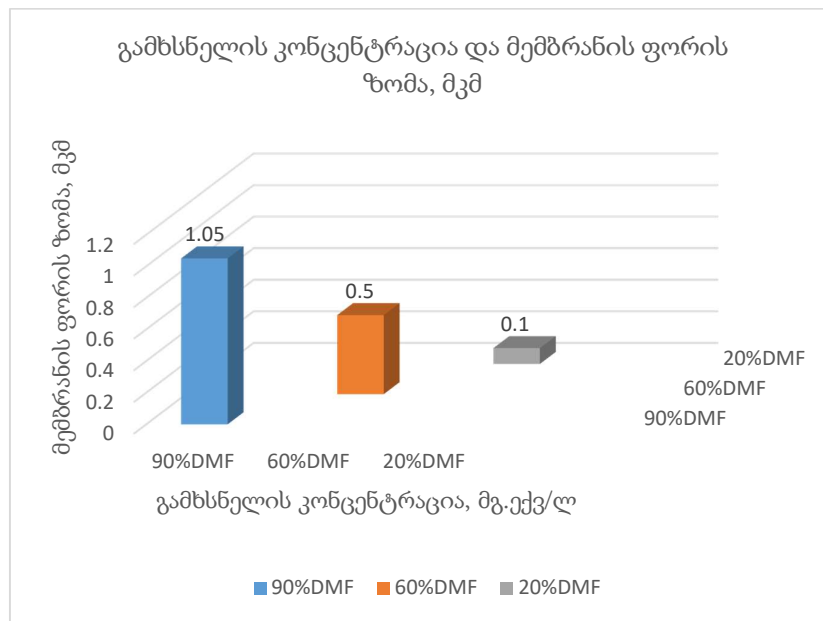
| დამლექავი აბაზანის შედგენილობა | საკოაგულაციო აბაზანის მარილოვანი შედგენილობა, 1 მგ.ექვ./ლ-ში | | | | | მემბრანის საფილტრაციო მახასიათებლები | |
|---|--|---------------|------------------|------------------|---------------|--------------------------------------|---|
| | Li^+ | Na^+ | Ca^{++} | Mg^{++} | Cl^- | ფორის ზომა, მკმ | ხვედრითი წარმადობა, ლ/მ ² სთ |
| H_2O | 0.16 | 10.70 | 68.00 | 59.00 | 10.00 | 1.05 | 600 |
| $\text{H}_2\text{O}+\text{CH}_3\text{COOH}$ | 0.10 | 7.90 | 40.00 | 29.00 | 7.50 | 0.5 | 950 |

ცხრილის 1. მონაცემების მიხედვით ხვედრითი წარმადობის მაქსიმალური მაჩვენებელი - 950 ლ/მ²სთ, ყველაზე მცირე ფორის ზომა 0.5 მკმ და გაუმჯობესებული ზედაპირი გააჩნია CH_3COOH -იან ხსნარში გამოლექილ მემბრანას. ეს განსხვავება შეიძლება აიხსნას იმ გარდაქმნებით, რომლებიც მიმდინარეობს საკოაგულაციო აბაზანაში ფაზური ინვერსიის დროს, როდესაც ხდება გამხსნელისა და დანამატების მთლიანდ გამოდევნა და გამხსნელის გარეშე გაჯირჯვებული მემბრანის წარმოქმნა. მაფორმირებელი ხსნარის წყალთან შეხება და პოლიმერის გამოლექვა - კოაგულაციის პროცესია. დიფუზიის სიჩქარის მიხედვით წყალი ხისტი დამლექავია, იწვევს პოლიმერის ჩქარ კოაგულაციას და მემბრანის მაკროფორების წარმოქმნას. კვლევამ აჩვენა, რომ წყალის დასარბილებლად დამატებულმა ორგანულმა გამხსნელმა (CH_3COOH) შეცვალა პოლიმერული კომპოზიციიდან კოაგულანტში გამხსნელის დიფუნდირების სიჩქარე და გამოიწვია პოლიმერის ნელი კოაგულაცია. დამლექავის ხსნარიდან პოლიმერულ ბადეში გადასულმა წყალბადის იონებმა სავარაუდოდ განახორციელეს პოლიმერის დახვეული მაკრომოლეკულური სეგმენტების გასწორება, მოწესრიგებული (დრუბლის ფორმის) სტრუქტურის და მაღალი ხვედრითი წარმადობის მქონე მემბრანის შექმნა (სურათი 1 და სურათი 2).

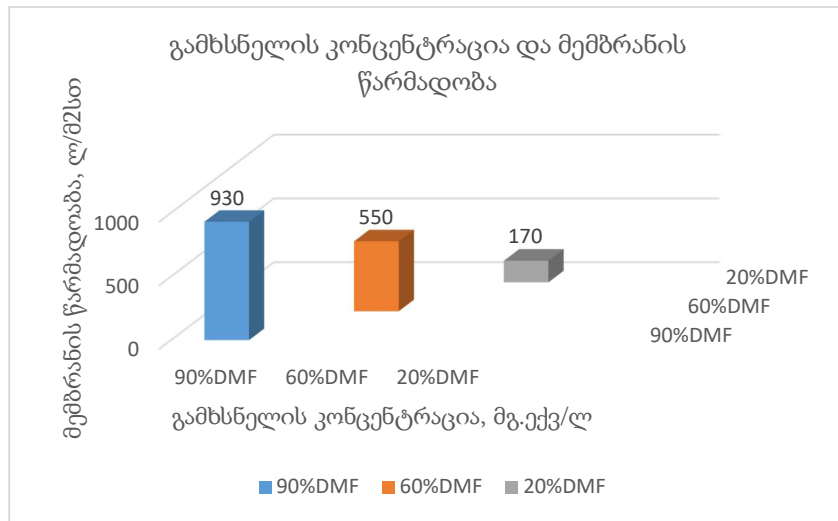


სურათი 1. წყალში გამოლევილი მემბრანის სურათი 2. მძარმჭავას ხსნარში გამოლევილი მემბრანის მიკროგრაფიული მემბრანის მიკროგრაფიული გამოსახულება 2D-ში გამოსახულება 2D-ში

ექსპერიმენტული კვლევისას გამოვლენილია როგორც დამლექავის შედგენილობის, ასევე კონცენტრაციის გავლენა მემბრანის საფილტრაციო მახასიათებლებზე (სურათი 3 და სურათი 4.).



სურათი 3. მემბრანის ფორის ზომების დამოკიდებულება გამხსნელის კონცენტრაციაზე



სურათი 4. მემბრანის ხვედრითი წარმადობის დამოკიდებულება გამხსნელის კონცენტრაციაზე

კვლევამ ცხადყო, რომ გამხსნელისა და არაგამხსნელის შერევისას ადგილი ჰქონდა აღმავალ დიფუზიას მცირე კონცენტრაციებიდან დიდ კონცენტრაციებამდე. გამხსნელის მაღალმა კონცენტრაციამ შეანელა ხსნარიდან პოლიმერული ფაზის გამოყოფის სიჩქარე და განაპირობა მემბრანის სტრუქტურის ცვლილება ფორების ზრდის მიმართულებით. დაბალმა კონცენტრაციამ გამოიწვია ხსნარის დაშლის ტენდენცია ფაზების გამოყოფით, განსაკუთრებით ზედაპირულ შრეში, წარმოქმნა მაღალი შინაგანი დაძაბულებები პოლიმერულ გელში, რაც იწვევს კარკასის რღვევას და რადიალური ფორების მინიმუმამდე წარმოქმნის შესაძლებლობას.

იმის გამო, რომ მაფორმირებელი ხსნარიდან დამლექავ ხსნარში მუდმივად გამოიყოფა გამხსნელი და დანამატები, კოაგულაციის დასრულების შემდეგ ახდენენ მემბრანის რეცხვას ნარჩენი გამხსნელის, დანამატების ან დამლექავის მოსაცილებლად. მემბრანის რეცხვასას ჩატარებულია გამრეცხი ხსნარის როგორც იონომეტრული, ასევე იწ სპექტრომეტრული კვლევა ხსნარში გადასული იონების და ნარჩენი გამხსნელის სრულ მოცილებამდე, ე.ი. სრულ ნეიტრალიზაციურ რეაქციამდე.

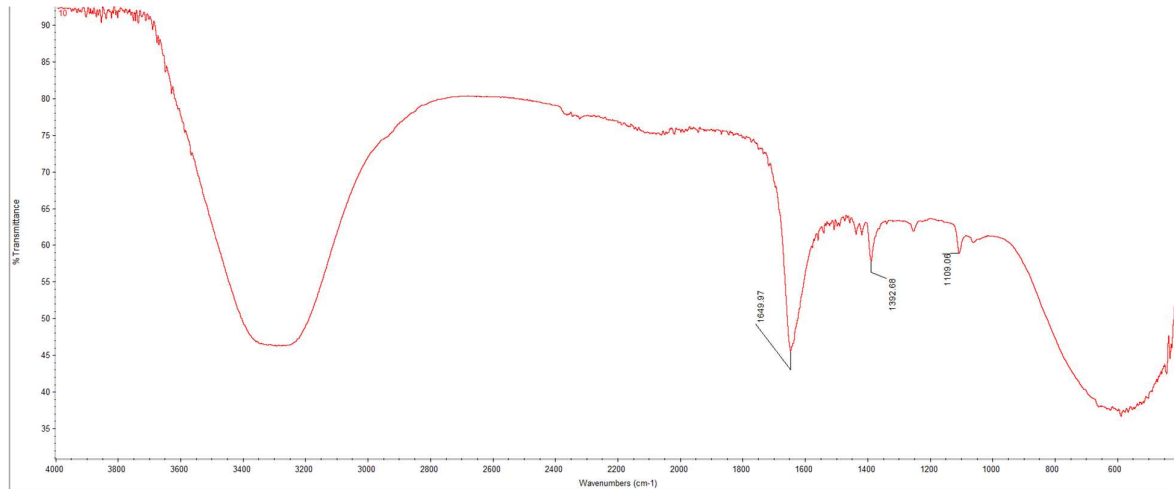
ცხრილი 2. გამრეცხავი აბაზანის ხსნარის მარილოვანი შედგენილობა

| მემბრანის რეცხვა | საკოაგულაციო აბაზანის მარილოვანი შედგენილობა, 1 მგ.ექვ./ლ-ში | | | | |
|----------------------------|--|-----------------|------------------|------------------|-----------------|
| | Li ⁺ | Na ⁺ | Ca ⁺⁺ | Mg ⁺⁺ | Cl ⁻ |
| მემბრანის რეცხვამდე | 0.16 | 10.70 | 68.00 | 59.00 | 10.00 |
| მემბრანის ერთჯერადი რეცხვა | 0.15 | 7.90 | 40.00 | 29.00 | 9.5 |
| მემბრანის ორჯერადი რეცხვა | 0.15 | 7.90 | 40.00 | 29.00 | 9.5 |

მემბრანის ორჯერადი რეცხვის შემდეგ გამრეცხი ხსნარის მარილოვანი შედგენილობის დადგენით დაადასტურა კომპოზიციის კომპონენტებიდან იონების სრული გამოყოფა.

ცხრილში 2. მოყვანილი შედეგებით გამრეც ხსნარში Li^+ -ის თავდაპირველი რაოდენობა შეადგენდა 0.16 მგ.ექვ/ლ-ს, Cl^- -ის კი 10.00 მგ.ექვ/ლ-ს. მემბრანის ერთჯერადი რეცხვის შემდეგ მათი კონცენტრაცია შემცირდა 5%-ით, მემბრანის ორჯერადი რეცხვის შემდეგ რაოდენობა არ შეცვლილა, რაც იონების სრულ გამოყოფაზე მიუთითებს.

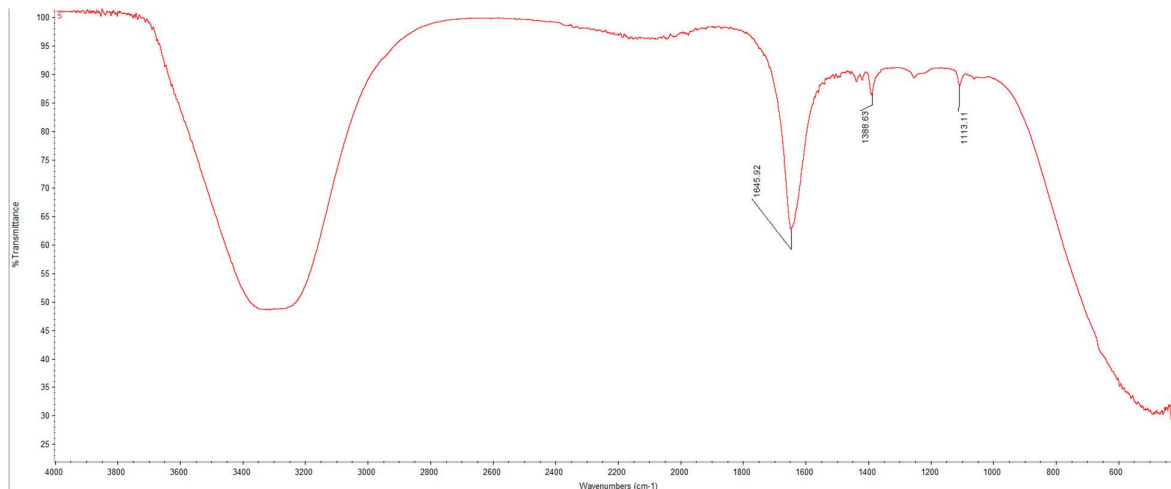
მემბრანის ერთჯერადი რეცხვის შემდეგ გადაღებულ გამრეცხი ხსნარის იწ სპექტრზე დაფიქსირებულია როგორც წყლის, ასევე დიმეთილფორმამიდის შთანთქმის ზოლები (სურათი 5.).



სურათი 5. გამრეცხი ხსნარის იწ სპექტრი მემბრანის ერთჯერადი რეცხვის შემდეგ

სუფთა წყლის იწ სპექტრი, რომელიც მდებარეობს $4000\text{-}700\text{ სმ}^{-1}$ დიაპაზონში განპირობებულია $\nu(\text{OH})$ -ის შთანთქმის ინტენსიობით. ლიბრაციული მოძრაობით გამოწვეული წყლის მოლეკულების ძლიერი და ფართო შთანთქმის სპექტრის მაქსიმუმი $1645.92\text{ სმ}^{-1} - 3200\text{ სმ}^{-1}$ უბანშია. ფართო, მაგრამ უფრო სუსტი შთანთქმის სპექტრის მაქსიმუმი კი - 1113.11 სმ^{-1} უბანში. DMF-ს სპექტრალურ მონაკვეთზე ორი უბანია გამოკვეთილი, სადაც წყალბადური $\text{C-H}\cdots\text{O}$ ბმები გადაფარულია DMF-ს $\nu(\text{CH})$ -ით ($4000\text{-}2500\text{ სმ}^{-1}$ უბანი) და- DMF-ს $\nu(\text{CO})$ ბმები - წყლის $\nu(\text{OH})$ -ითი ($1900\text{-}1400\text{ სმ}^{-1}$ უბანი).

მემბრანის ორჯერადი რეცხვის შემდეგ გადაღებულ გამრეცხი ხსნარის იწ სპექტრზე წყლის რაოდენობა მაქსიმუმამდეა გაზრდილი, xDMF-სი კი მინიმუმამდეა შემცირებული, რასაც ადასტურებს ზოლების წანაცვლება შესაბამისად 3400 სმ^{-1} -დან 3850 სმ^{-1} -მდე და 1649.97 სმ^{-1} -დან 1109.06 სმ^{-1} -მდე (სურათი 6). კვლევის შედეგად დადგინდა, რომ ორჯერადი რეცხვის შემდეგ გამრეცხავი ხსნარში xDMF-ს რაოდენობა იმდენად უმნიშვნელოა, რომ არ ცვლის ნეიტრალურ გარემოს და მემბრანის რეცხვა სრულყოფილად შეიძლება ჩაითვალოს.



სურათი 6. გამრეცი ხსნარის იწ სპექტრი მემბრანის ორჯერადი რეცხვის შემდეგ

ამრიგად, ფაზური ინვერსიის პროცესზე გავლენას ახდენს დამლევი ხსნარის სიხისტე, რომელიც თავის მხრივ უზრუნველყოფს სასურველი ზედაპირის სტრუქტურის და მაღალი საფილრაციო მახასიათებლების მქონე მემბრანის მიღებას. მემბრანის რეცხვის შესაფასებლად განხორციელებულია გამრეცი ხსნარის იონომეტრული და იწ- სპექტრომეტრული კვლევა სრული ნეიტრალური გარემოს მიღებამდე.

გამოყენებული ლიტერატურა

1. ბიბილეიშვილი გ.ვ. გოგესაშვილი ნ.ნ., ებანოიძე ლ.ო. არაგამხსნელის როლის გავლენა ფაზური ინვერსიის მიმდინარეობაზე და მიღებული მემბრანების მახასიათებლებზე. საქართველოს საინჟინრო სიახლენი, ტ.99, №3, 2023. გვ.76-78. ISSN: 1512-0287. <https://doi.org/10.36073/1512-0287>;
2. ჯავაშვილი ზ., ბიბილეიშვილი გ., გოგესაშვილი ნ., კაკაბაძე ე., კეჭერაშვილი მ., & ბუთხუზი თ. (2024). ბუნებრივი წყლის ულტრაფილტრაციული მემბრანების მიღება და კვლევა პოლიეთერსულფონის ბაზაზე . ქართველი მეცნიერები, 6(4), 350–354. <https://doi.org/10.52340/gs.2024.06.04.30>
3. Kuparadze L.P., Gogeshashvili N.N. Ebanoidze L.O., Javashvili Z.D. Obtaining of Natural Water Microfiltration Membranes Based on Polyethersulphone With PEG 300, PEG 600 and LiCl Additives. Oxidation Communication, V.47, №3, 2024. pp.543–550. ISSN: 0209-4541. <https://scibulcom.net/en/article/ZrGfjEAHMz45dN7qeWe>;
4. Bibileishvili G.V., Kezherashvili M.G., Mamulashvili M.A. Effect of Different Solvents and Fore-Forming Agents on Morphology and Performance of Polyethersulphone Membrans. Oxidation Communication, V.47, №3, 2024. pp.534–542. ISSN: 0209-4541. <https://scibulcom.net/en/article/ZrGfjEAHMz45dN7qeWe>;
5. G.V.Bibileishvili, N.N.Gogeshashvili, M.G.Kezherashvili, L.P.Kuparadze, Z.D.Javashvili. Influence of Some Factors on Characteristics of Poly-m-Phenyleneisophthalamide Membranes – Preparation and Examination of Polyamide Membranes. Oxidation Communications V.45, №2, 2022. pp.300-308. ISSN: 0209-4541. <https://scibulcom.net/en/article/X7OI5C6pfzj4kduNXdyg>;

6. W.M. Nielen, J.D. Willott, Z.M. Esguerra, W.M. de Vod. Ion Specific Effects on Aqueous Phase Separation of Responsive Copolymers for Sustainable Membranes. *Journal of Colloid and Interface Science*. V.576, 2020. pp.186-195
7. N.Biliškov, G.Baranović. Infrared Spectroscopy of Liquid Water-N,N-Dimethylformamide Mixtures. *Journal of Molecular Liquids*, V.144, №3, 2009, pp.155–162. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2008.11.004>;
8. D.Tomar, B.Rana, K.Jena. The Structure of Water–DMF Binary Mixtures Probed by Linear and Nonlinear Vibrational Spectroscopy. *Journal of Chemical Physics* 152, 2020. pp.114707. <https://doi.org/10.1063/1.5141757>;
9. A.F. Ismail, A.R. Hassan. Effect of Additive Contents on the Performances and Structural Properties of Asymmetric Polyethersulfone (PES) Nanofiltration Membranes. *Separation and Purification Technology*, V.55, 2007. pp.98–109. [https://doi.org/10.1016/0968-4328\(95\)00012-7](https://doi.org/10.1016/0968-4328(95)00012-7);
10. L. Zheng, Z. Wu, Y. Zhang, Y. Wei, J. Wang, Effect of Non-Solvent Additives on the Morphology, Pore Structure, and Direct Contact Membrane Distillation Performance of PVDF-CTFE Hydrophobic Membranes. *Journal of Environmental Sciences*, V.45, 2016. pp.28-39. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.09.023>.

Study of the composition of solutions in coagulation and rinsing baths during upon receipt membrane via phase inversion

George Bibileishvili¹, Liana Ebanoidze², Manana Mamulashvili³, Elene Kakabadze⁴, Zaza Javashvili⁵, Mzia Kezherashvili⁶, Tinatin Butkhuzi⁸

¹ Academic Doctor of Chemical and Biological Engineering - e-mail 75bibileishvili@mail.com ORCID <https://orcid.org/0009-0003-7712-2436>

Engineering Institute of Membrane Technologies Georgian Technical University

Abstract

The study presents an investigation into the composition of solutions in coagulation and rinsing baths used during membrane formation via phase inversion using an II-160 ionometer and a Fourier-transform infrared (FTIR) spectrometer "Thermo Nicolet" AVATAR 370. The concentrations of cations (Li⁺, Na⁺, Ca²⁺) and the anion (Cl⁻), as well as solution hardness, were determined in both coagulation and rinsing solutions. The surface structure of the membranes was studied using a CERTUS STANDARD V scanning probe microscope. The effect of the coagulation bath solvent (water) hardness on the membrane's filtration properties and surface morphology was established. To evaluate membrane washing, ionometric and IR spectrometric studies of the washing solution were conducted until a neutral environment was achieved.

Keywords: membrane, cation, anion, non-solvent, phase inversion