

Оригинальная статья

УДК 66.081.63

<https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.669-688>**Снижение размера пор мембран из полиакрилонитрила путем введения в формовочный раствор 1,4-диоксана****А.П. Небесская¹✉, Ю.В. Шворобей¹, Т.Н. Лебедева², К.В. Почивалов², А.А. Юшкин¹,
А.В. Волков¹**¹*Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук,
г. Москва, Россия*²*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, г. Иваново, Россия*✉nebesskaya@ips.ac.ru**Аннотация**

В работе исследован эффект добавления 1,4-диоксана в формовочные растворы на основе поли(акрилонитрил-со-метилакрилата) (поли(АН-со-МА)) с использованием растворителей – диметилсульфоксида (ДМСО) и *N*-метилпирролидона (НМП). Показано, что введение мягкого осадителя изменяет реологические свойства растворов: в системе поли(АН-со-МА)/НМП добавление 1,4-диоксана приводит к снижению вязкости, а в поли(АН-со-МА)/ДМСО – к ее повышению. Установлена прямая корреляция между вязкостью раствора и скоростью осаждения полимера при получении мембран методом инверсии фаз. Добавление 1,4-диоксана позволяет целенаправленно регулировать морфологию и фильтрационные свойства мембран, уменьшая средний размер их пор. Причем в случае мембран с НМП уменьшение среднего размера пор проявляется в большей степени, чем в случае мембран с ДМСО (до 11.8 и 19.1 нм соответственно). Показано, что при фильтрации нефти и раствора нефти в толуоле с концентрацией 100 г/л задерживание по асфальтенам обеих мембран составляет > 98 %. Полученные результаты подтверждают перспективность использования 1,4-диоксана при создании мембран с заданными характеристиками для нефтехимической отрасли.

Ключевые слова: ультрафильтрация, полимерные мембраны, поли(акрилонитрил-со-метилакрилат), инверсия фаз, мягкий осадитель, 1,4-диоксан, размер пор, нефть, асфальтены.

Благодарности. Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 24-29-00851, <https://rscf.ru/project/24-29-00851/>).

Для цитирования: Небесская А.П., Шворобей Ю.В., Лебедева Т.Н., Почивалов К.В., Юшкин А.А., Волков А.В. Снижение размера пор мембран из полиакрилонитрила путем введения в формовочный раствор 1,4-диоксана // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2025. Т. 167, кн. 4. С. 669–688. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.669-688>.

Original article

<https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.669-688>

Reduction of pore size in membranes from polyacrylonitrile by introducing 1,4-dioxane into the casting solution

A.P. Nebesskaya¹✉, Yu.V. Shvorobey¹, T.N. Lebedeva², K.V. Pochivalov², A.A. Yushkin¹,
A.V. Volkov¹

¹A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

²G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia

✉ nebesskaya@ips.ac.ru

Abstract

The effect of adding 1,4-dioxane to casting solutions based on poly(acrylonitrile-co-methyl acrylate) (poly(AN-co-MA)) using solvents such as dimethyl sulfoxide (DMSO) and *N*-methylpyrrolidone (NMP) was investigated. The introduction of the soft precipitant altered the rheological properties of the studied solutions: it reduced viscosity in the poly(AN-co-MA)/NMP system and caused an opposite change in the poly(AN-co-MA)/DMSO system. A direct correlation was established between the solution viscosity and the deposition rate during membrane formation via phase inversion. The incorporation of 1,4-dioxane enabled controlled modification of the membrane morphology and filtration performance by reducing the average pore size. The reduction in the average pore size was more pronounced in the membranes with NMP than in the membranes with DMSO (up to 11.8 nm and 19.1 nm, respectively). During the filtration of crude oil and 100 g/L oil solution in toluene, the rejection of asphaltenes by the membranes of both types was over 98 %. These findings confirm the potential of 1,4-dioxane in the development of membranes with tailored properties for application in the petrochemical industry.

Keywords: ultrafiltration, polymer membranes, poly(acrylonitrile-co-methyl acrylate), phase inversion, soft precipitant, 1,4-dioxane, pore size, petroleum, asphaltenes

Acknowledgments. This study was supported by the Russian Science Foundation (project no. 24-29-00851, <https://rscf.ru/project/24-29-00851/>).

For citation: Nebesskaya A.P., Shvorobey Yu.V., Lebedeva T.N., Pochivalov K.V., Yushkin A.A., Volkov A.V. Reduction of pore size in polyacrylonitrile membranes by introducing 1,4-dioxane into the casting solution. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennyye Nauki*, 2025, vol. 167, no. 4, pp. 669–688. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.669-688>. (In Russian)

Введение

Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность традиционно относится к числу наиболее ресурсоемких отраслей, причем на такие разделительные процессы, как дистилляция, приходится 10–15 % мирового потребления энергии [1–3]. В последние десятилетия все большее внимание уделяется поиску новых методов, альтернативных дистилляции, для переработки нефти и нефтепродуктов, которые позволяют минимизировать

воздействие на окружающую среду и понизить энергозатраты на процесс [3]. Одним из перспективных подходов является использование баромембранных процессов, которые являются энергоэффективными, безопасными и экологически чистыми методами разделения, очистки и концентрирования жидкостных смесей [4–6]. Процессы микро-, ультра- и нано-фильтрации обеспечивают непрерывный режим разделения веществ в сравнительно мягких условиях под действием трансмембранного давления [3].

Несмотря на то, что мембранные технологии являются перспективными для разделения нефтяных сред, научных работ в этой области немного. Это объясняется тем, что исследователи, работающие над ультрафильтрацией углеводородных смесей, сталкиваются с некоторыми проблемами, например, химическим и механическим воздействием на мембрану, которое может привести к изменению структуры полимера, низким потокам и изменению селективности мембраны [6]. Высокая вязкость нефти и темных нефтепродуктов является ограничивающим фактором для применения процессов фильтрации, так как приводит к сильному падению проницаемости мембран. Снижение вязкости исходной смеси может быть достигнуто путем фильтрации при повышенных температурах [7–12] или предварительным разбавлением исходной смеси низковязким растворителем [10–17].

Поскольку фильтрация нефтяных жидкостей на ультрафильтрационных мембранах осложняется подбором подходящего полимерного материала, в качестве полимера был выбран полиакрилонитрил (ПАН), который обладает гидрофильными свойствами, и, как следствие, мембраны на его основе меньше подвержены засорению органическими веществами. Также мембраны из ПАН отличаются высокой устойчивостью к органическим растворителям, хорошими механическими и пленкообразующими свойствами [13, 18, 19]. Проведенные исследования [15, 20–21] демонстрируют перспективность использования ПАН мембран при разделении сырой нефти и ее растворов в толуоле для выделения высокомолекулярных компонентов – асфальтенов.

Наиболее распространенным методом формирования ПАН-мембран из формовочного раствора является процесс инверсии фаз, индуцированной жидким осадителем (NIPS – nonsolvent-induced phase separation) [21, 22]. Этот подход позволяет получать асимметричные мембраны с пористой подложкой и тонким плотным поверхностным слоем, что обеспечивает узкое распределение пор при высокой проницаемости мембраны. Для получения полимерного раствора из ПАН можно использовать апротонные растворители, например, диметилсульфоксид (ДМСО), *N,N*-диметилформамид, *N,N*-диметилацетамид и *N*-метилпирролидон (НМП) [23]. Однако в стандартных условиях получение мембран данным методом не позволяет достичь значений молекулярного веса отсечения ниже 5000–8000 г/моль [24], которые необходимы для эффективного отделения катализаторов нефтехимического синтеза от продуктов реакции, а также для фракционирования нефти и нефтепродуктов. Достижение молекулярного веса отсечения ниже 5000 г/моль с использованием ПАН мембран является нетривиальной задачей и ограничивает их применение для глубокой очистки и фракционирования нефтепродуктов, требующих более узкого распределения пор.

Размер поверхностных пор и пористость мембраны зависят от относительной скорости диффузии растворителя и осадителя [25]. Состав формовочного раствора, условия осаждения и состав коагуляционной ванны влияют на параметры фазового распада, и, как следствие, на свойства получаемых мембран. Для варьирования размера пор мембраны в формовочный раствор и осадительную ванну часто добавляют дополнительный компонент,

который позволяет получить желаемые характеристики. При получении ПАН мембран в формовочный раствор обычно добавляют полиэтиленгликоль [26, 27], поливинилпирролидон [28] или соли [29]. Однако указанные добавки в большинстве случаев позволяют либо увеличить пористость и размер пор, либо получить более предпочтительную с прикладной точки зрения губчатую структуру мембраны, в то время как для снижения размера пор обычно увеличивают концентрацию полимера.

С другой стороны, для получения нанофильтрационных мембран в формовочные растворы часто добавляют легколетучие компоненты – такие как ацетон, 1,4-диоксан или тетрагидрофуран [22, 24, 30]. Перед погружением мембраны в коагуляционную ванну ее выдерживают в течение какого-то времени для частичного испарения легколетучих компонентов с поверхности. Это приводит к увеличению концентрации полимера и формированию более плотного слоя с меньшим молекулярным весом отсечения и размером пор [22, 30]. Однако такой метод имеет ограничения при формовании ПАН мембран, так как указанные компоненты являются мягкими осадителями по отношению к ПАН и при определенных количествах вызывают осаждение полимера в растворе.

Описаны способы получения мембран из формовочных растворов ПАН с добавлением мягкого осадителя – ацетона – с использованием методов NIPS [24] и VIPS (vapor induced phase separation – парами осадителя) [31]. Добавление ацетона позволяет снизить вязкость раствора в 2–3 раза и получить мембраны с более упорядоченной структурой и более выраженным плотным поверхностным слоем. При этом наблюдается уменьшение молекулярного веса отсечения с 58 000 до 1800 г/моль [24], а наибольшее влияние на размер пор оказывает состав раствора, а не степень его испарения [31]. Плоские ПАН-мембраны с молекулярным весом отсечения 1800 г/моль, полученные методом NIPS, применены для ультрафильтрации растворов нефти в толуоле [20]. Их проницаемость по толуолу составила 25.3 ± 1.8 л/(м²×ч×атм). Задерживание асфальтенов зависит от концентрации раствора и составляет 73 % при концентрации 1 г/л и > 95 % при концентрации ≥ 10 г/л. Мембраны характеризуются высокой устойчивостью к засорению, восстанавливая до 99 % исходной проницаемости после прямого промывания толуолом.

В рамках настоящего исследования рассмотрено получение мембран на основе поли(АН-со-МА) методом NIPS с использованием в качестве мягкого осадителя 1,4-диоксана – одного из перспективных легколетучих соединений, отличающегося малой токсичностью и низкой стоимостью. Показано, что введение 1,4-диоксана в формовочный раствор влияет на его реологические свойства и структурообразование, а также фильтрационные характеристики получаемых мембран. Проведена оценка эффективности применения полученных мембран для выделения асфальтенов из нефтяных смесей.

1. Материалы и методы

1.1. Приготовление формовочных растворов. Для получения мембран использовали сополимер поли(АН-со-МА) с соотношением мономеров 92 : 8 от ПО «Оргстекло» ВНИИСВ (Россия). Средневесовая молекулярная масса сополимера M_w составляет 107 кг/моль, степень полидисперсности M_w/M_n – 2.31. В качестве растворителей использовали ДМСО или НМП марки х.ч. (Химмед, Россия). В формовочные растворы также добавляли 1,4-диоксан (х.ч.) от ООО «Компонент» (Россия), который является мягким осадителем для полимера. Для получения формовочного раствора в колбу помещали рассчитанный объем растворите-

ля или смеси растворителей (растворитель/мягкий осадитель), колбу ставили на магнитную мешалку IKA C-MAG HS 10 (IKA®-Werke, Германия) и при скорости перемешивания 50 об/мин добавляли необходимую массу сополимера. Для ускорения процесса растворения полимера раствор обрабатывали в ультразвуковой ванне Сапфир ТТЦ (РМД) (Россия) в течение 30 мин. Затем полученную смесь перемешивали в течение 72 ч со скоростью 50 об/мин при комнатной температуре (20–23 °С). Каждые 12 ч раствор дополнительно обрабатывали ультразвуком. Были приготовлены 4 формовочных раствора с одинаковым содержанием полимера 12 % (масс.): в НМП, ДМСО и в смесях НМП/1,4-диоксан и ДМСО/1,4-диоксан с соотношением 90/10. Полученные растворы хранили в закрытой склянке при комнатной температуре и влажности не более 25 %. Гомогенность полученных формовочных растворов определяли с помощью оптического микроскопа Micromed R-1 (КНР), оснащенного цифровой камерой (HiROCAM MA88, США).

1.2. Исследование кинетики осаждения формовочных растворов. Для исследования кинетики осаждения полимерных растворов использовали методику «ограниченного» слоя [32]. Суть метода заключается в том, что при склеивании двусторонним скотчем двух покровных стекол формируется прямоугольный канал с глубиной 300–400 мкм, открытый к атмосфере с одной стороны. Канал заполняли полимерным раствором, после чего стекла фиксировали на предметном стекле микроскопа. С помощью пипетки Пастера с открытой к атмосфере стороны к полимерному раствору прикапывали осадитель (воду). Затем с помощью подключенной к микроскопу видеокамеры фиксировали развитие процесса фазового распада раствора. Этот способ позволяет моделировать процесс формирования плоской полимерной мембраны заданной толщины и визуализировать процесс образования пор в асимметричной мембране. Кинетику осаждения полимера оценивали с помощью скорости осаждения слоя раствора полимера заданной толщины. Ее находили как отношение общей толщины полимерного слоя (d , мкм) ко времени его осаждения (t , с) согласно уравнению 1

$$v = \frac{d}{t}. \quad (1)$$

Скорость осаждения вычисляли как среднее значение по 5 измерениям для каждого полимерного раствора.

1.3. Измерение динамической вязкости полимерных растворов. Для измерения динамической вязкости формовочных растворов использовали ротационный вискозиметр Brookfield DV III-Ultra (Brookfield Engineering Labs, США), шпиндель RV-07, скорость вращения которого составляла 100 об/мин. Измерения проводили при комнатной температуре 23 °С. Вязкость каждого полимерного раствора вычисляли как среднее арифметическое для трех измерений.

1.4. Получение мембран методом инверсии фаз. Мембраны получали методом погружения в осадитель (NIPS), в качестве которого выступала вода. На очищенное ацетоном стекло с помощью ракеля наносили слой раствора полимера толщиной 200 мкм. Нанесение осуществляли при температуре 20 °С и влажности 20 %. Стекло с нанесенным раствором быстро погружали в ванну с дистиллированной водой. После завершения процесса формирования мембраны образцы переносили в отмывочную ванну с дистиллированной водой и выдерживали в течение 24 ч. Сформированную мембрану последовательно отмывали этанолом и изобутанолом по 24 ч в каждом. По окончании обработки изобутанолом избыток

жидкости удаляли с поверхности мембраны с помощью фильтровальной бумаги, после чего мембрану оставляли в вытяжном шкафу при комнатной температуре и влажности 20 % до полного высыхания.

1.5. Морфологию и структуру мембран устанавливали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью настольного сканирующего электронного микроскопа Phenom XL G2 Desktop SEM (Thermo Fisher Scientific Inc., США) при ускоряющем напряжении 15 кэВ. Для получения сколов мембраны предварительно замачивали в изопропанолу и затем разламывали в среде жидкого азота. На подготовленные в вакуумной камере (~0.01 мбар) образцы с использованием установки Sputter Coater 108 auto (Cressington Scientific Instruments Ltd., Великобритания) наносили тонкий слой серебра толщиной 5–10 нм. Толщину плотного скин-слоя и общую толщину мембраны определяли по полученным микрофотографиям с помощью программного обеспечения Gwyddion (version 2.53).

1.6. Определение размера пор мембран проводили методом жидкостной порометрии с использованием порометра POROLIQ 1000 ML (Porometer, Бельгия). Принцип работы устройства основан на вытеснении смачивающей жидкости несмачивающей [24]. В качестве основного параметра рассматривали средний размер пор по потоку (MFP – mean flow pore), который определяли как размер пор, для которого 50 % потока жидкости проходит через поры большего размера, а 50 % – через поры меньшего размера. Кроме MFP, измеряли наибольший размер пор ($d_{\max}$), который рассчитывали для давления, при котором поток через мембрану превышал 5 мкл/мин.

1.7. Оценка фильтрационных свойств мембран и их задерживающей способности по асфальтенам. Фильтрационные исследования мембран проводили в тупиковом режиме фильтрации. Активная площадь мембраны составляла 7.9 см², объем жидкости, помещаемой в ячейку, составлял 900 мл. В работе измеряли проницаемость по чистым растворителям – воде и толуолу, а также по нефти и растворам нефти в толуоле с концентрациями 1, 10 и 100 г/л. Для снижения эффекта концентрационной поляризации в процессе фильтрации разделяемых смесей осуществляли постоянное перемешивание со скоростью 600 об/мин. Трансмембранное давление поддерживали на уровне 3 атм для фильтрации чистых растворителей и на уровне 15 атм при разделении нефти и растворов нефти в толуоле. Фильтрацию проводили до достижения постоянного во времени значения проницаемости.

Проницаемость мембраны (P) рассчитывали по уравнению 2

$$P = \frac{m}{\rho \times S \times \Delta t \times \Delta p}, \quad (2)$$

где m – масса пермеата (г), прошедшего через мембрану с площадью S (м²) в течение времени Δt (ч), ρ – плотность жидкости (г/см³), Δp – трансмембранное давление.

Для оценки задерживающей способности мембран регистрировали спектры растворов нефти в толуоле в видимой и УФ областях. Оптическую плотность (A) измеряли с помощью спектрофотометра ПЭ-5400УФ (PromEcoLab, Китай). В качестве раствора сравнения использовали толуол. По мере увеличения длины волны оптическая плотность растворов монотонно уменьшалась. Задерживающую способность мембраны (R) определяли, исходя из оптической плотности жидкости в ячейке (A_f) и пермеате (A_p), согласно уравнению 3

$$R = \left(1 - \frac{A_p}{A_f} \right) \times 100 \%. \quad (3)$$

Для расчета задерживающей способности использовали значения оптической плотности растворов до и после мембраны при длинах волн 365, 490 и 900 нм в случае исходной концентрации нефти 1, 10 и 100 г/л соответственно. При фильтрации нефти пробы разбавляли толуолом по методике, описанной в работе [20].

1.8. Расчет параметров засорения мембран. Для оценки засорения мембраны использовали четыре параметра: коэффициент общего загрязнения (TFR – total fouling ratio), коэффициент обратимого загрязнения (RFR – reversible fouling ratio), коэффициент необратимого загрязнения (IFR – irreversible fouling ratio) и коэффициент восстановления потока (FRR – flux recovery ratio) [18, 33, 34], которые рассчитывали согласно уравнениям 4–7 соответственно:

$$TFR = \left(\frac{J_1 - J_s}{J_1} \right) \times 100 \%;$$
 (4)

$$RFR = \left(\frac{J_2 - J_s}{J_1} \right) \times 100 \%;$$
 (5)

$$IFR = \left(\frac{J_1 - J_2}{J_1} \right) \times 100 \%;$$
 (6)

$$FRR = \frac{J_2}{J_1} \times 100 \%;$$
 (7)

где J_1 – исходный поток чистого растворителя (толуола); J_s – поток фильтруемого раствора; J_2 – поток чистого растворителя через загрязненную в результате фильтрации мембрану после ее промывания толуолом.

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Реологические свойства и структурообразование формовочных растворов.

В ходе работы получены формовочные растворы, содержащие 12 % (масс.) сополимера поли(АН-со-МА) в растворителе или смесях растворителей с 1,4-диоксаном. Исследована динамическая вязкость растворов, которая непосредственно влияет на скорость осаждения и морфологию получаемых мембран [35, 36]. Кинетику осаждения изучали с помощью оптического микроскопа с непрерывной регистрацией изображения в течение временного периода, обеспечивающего продвижение фронта формирования структуры в направлении от границы раствора с воздухом до противоположной стороны канала.

В табл. 1 представлены значения динамической вязкости и скорости осаждения исследуемых формовочных растворов. Вязкость бинарной системы поли(АН-со-МА)/ДМСО ниже, чем системы поли(АН-со-МА)/НМП, так как по параметрам растворимости Хансена ДМСО имеет более высокое термодинамическое сродство к этому полимеру, чем НМП [24]. Показано, что добавление 1,4-диоксана в систему поли(АН-со-МА)/НМП приводит к снижению динамической вязкости, а добавление в систему поли(АН-со-МА)/ДМСО ведет, наоборот, к ее увеличению. Установлена прямо пропорциональная зависимость скорости осаждения растворов от их вязкости, что, вероятно, связано с термодинамической нестабильностью образующейся при добавлении мягкого осадителя псевдобинарной системы (полимер/раство-

ритель/мягкий осадитель). При высокой вязкости растворов диффузия молекул замедляется, но одновременно увеличивается локальная флуктуация концентрации, что способствует более быстрому фазовому разделению, что приводит к ускорению осаждения.

Табл. 1. Характеристики формовочных растворов

Table 1. Characteristics of the casting solutions

Состав формовочного раствора				Обозначе- ние	Динамиче- ская вязкость, Па×с	Скорость осаждения, мкм/с
Раствори- тель	Содержание, % (масс.)					
	поли(АН-со-МА)	Раство- ритель	1,4-диоксан			
ДМСО	12	88.0	0.0	M01	33.0 ± 0.1	20 ± 3
	12	79.2	8.8	M02	37.8 ± 0.1	27 ± 9
НМП	12	88.0	0.0	M03	39.1 ± 0.2	8.4 ± 0.7
	12	79.2	8.8	M04	26.9 ± 0.2	6.7 ± 0.5

Оптические наблюдения в режиме реального времени за исследуемыми составами после контакта с водой представлены на рис. 1. Сравнение фазового разделения в рассматриваемых системах позволяет выделить отличительные особенности. Так, в случае НМП формируется более развитая структура с упорядоченными порами, размер которых плавно увеличивается за счет соединения соседних пор при удалении от поверхности контакта с осадителем (рис. 1, в). При использовании ДМСО в качестве растворителя формируются более крупные структуры, размер которых практически не изменяется по мере удаления от поверхности (рис. 1, а). В случае добавления 1,4-диоксана в формовочные растворы наблюдаемая картина существенно не изменяется, однако наблюдается рост толщины плотного слоя, идентифицируемого на изображениях как более темная область (рис. 1, б и г).

Измерение расстояния, на которое удаляется от поверхности граница структурного образования с течением времени, показывает, что все системы проявляют тенденцию к замедлению (рис. 2, а). Кривые, соответствующие продвижению фронта структурообразования для составов с НМП или НМП/1,4-диоксан, имеют более пологий изгиб, чем у кривых, соответствующих продвижению фронта структурообразования для составов с ДМСО или смеси ДМСО с 1,4-диоксаном, что указывает на снижение скорости движения фронта формирования структуры.

По данным рис. 2, а были рассчитаны скорости распространения фронта структурообразования в зависимости от глубины слоя (рис. 2, б) и установлено, что основное различие этого параметра для исследуемых формовочных растворов наблюдается лишь до достижения толщиной слоя значения 200 мкм, а затем скорости распространения фронта практически выравниваются. В случае растворов НМП/1,4-диоксан регистрируется самая низкая скорость распространения фронта практически по всей толщине, в то время как в случае чистого НМП низкая скорость распространения фронта наблюдается в приповерхностном слое, однако по мере продвижения вглубь мембраны скорость снижается значительно медленнее, чем для других растворов.

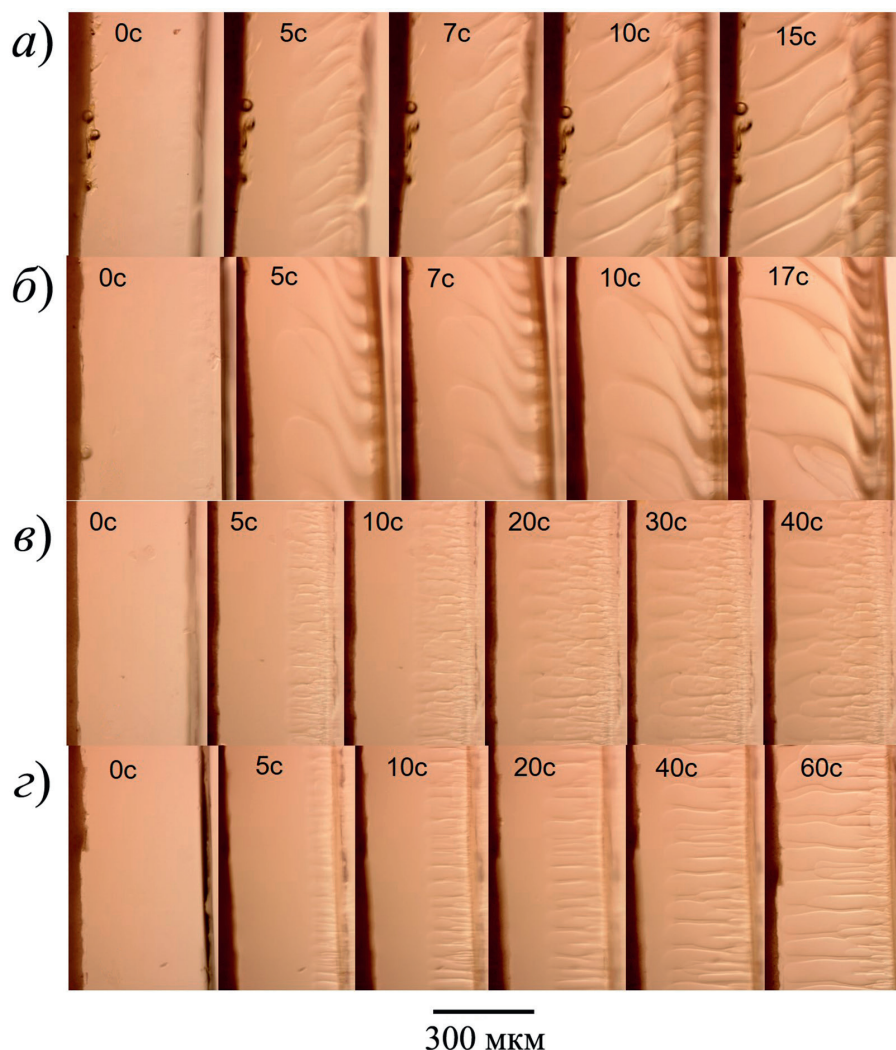


Рис. 1. Эволюция структуры формовочных растворов поли(АН-со-МА) в ДМСО (а), ДМСО/1,4-диоксан (90/10) (б), НМП (в) и НМП/1,4-диоксан (90/10) (г)

Fig. 1. The structure evolution of the casting solutions containing poly(AN-co-MA) in DMSO (a), DMSO/1,4-dioxane (90/10) (b), NMP (c), and NMP/1,4-dioxane (90/10) (d)

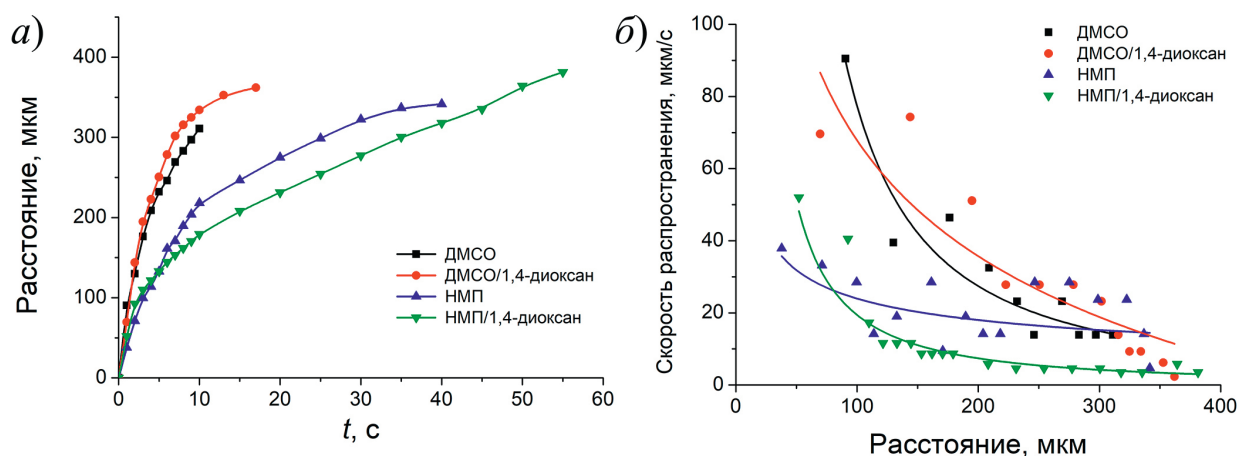


Рис. 2. Зависимости глубины фронта структурообразования от времени (а) и скорости распространения границы структурообразования от глубины слоя (б) для исследуемых формовочных растворов

Fig. 2. Dependence of the depth of structure formation boundary on the time (a) and the spread rate of the structure formation boundary on the layer depth (b) for the casting solutions under study

2.2. Морфология и фильтрационные свойства полученных мембран. Поперечный срез полученных мембран охарактеризован с помощью СЭМ (рис. 3). Все мембраны имеют асимметричную структуру с большим количеством пальцевидных макропустот и плотным селективным слоем на поверхности. Из рис. 1 и 3 видно, что морфология, определенная по СЭМ-изображениям, хорошо согласуется с морфологией, наблюдаемой при исследовании кинетики осаждения.

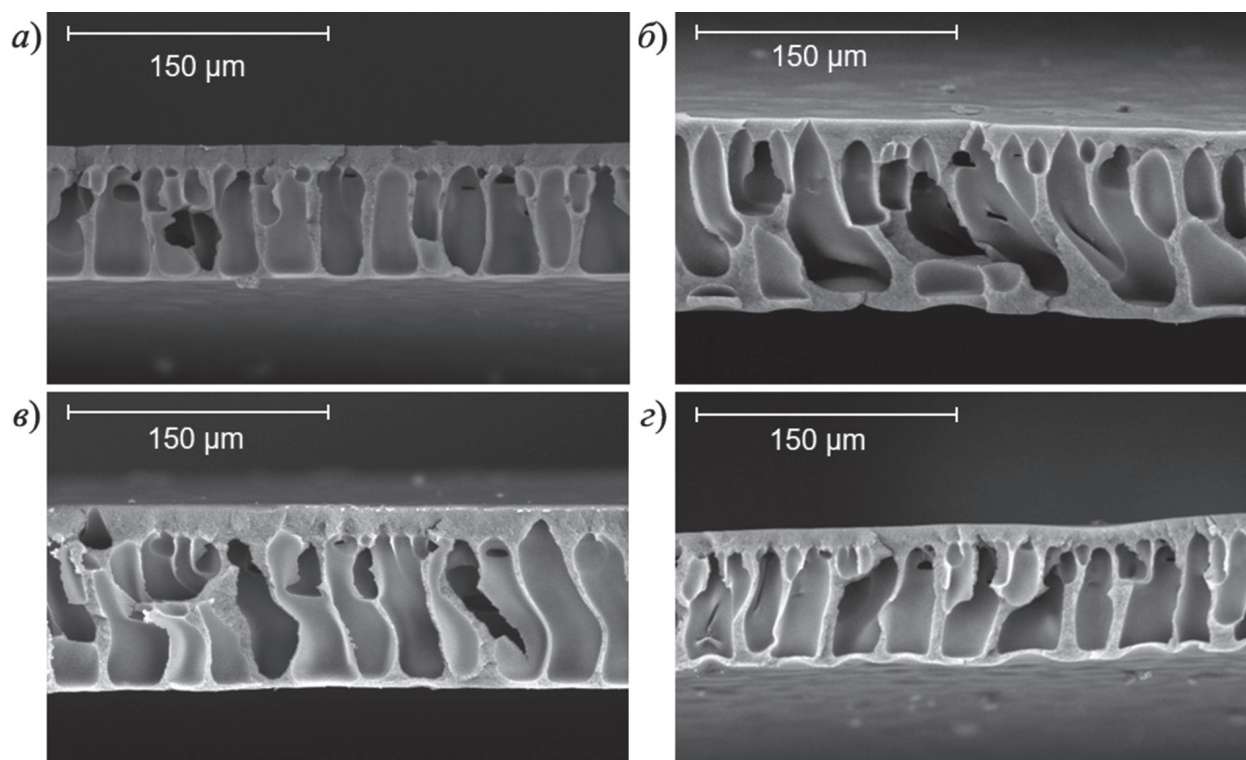


Рис. 3. СЭМ-изображения бокового среза мембран, полученных из формовочных растворов поли(АН-со-МА) в ДМСО (а) ДМСО/1,4-диоксан (90/10) (б), НМП (в) и НМП/1, 4-диоксан (90/10) (г)

Fig. 3. SEM images of the membrane cross-section obtained from the casting solution containing poly(AN-co-MA) in DMSO (a), DMSO/1,4-dioxane (90/10) (b), NMP (c), and NMP/1,4-dioxane (90/10) (d)

На основе данных СЭМ определена толщина плотного слоя для исследованных мембран (табл. 2). Установлено, что добавление 1,4-диоксана приводит к увеличению толщины плотного слоя независимо от природы растворителя. Кроме того, введение 1,4-диоксана в формовочный раствор позволяет получить мембраны с меньшими MFP и d_{max} (табл. 2). Средний размер пор и размер наибольшей поры мембран, полученных с использованием ДМСО, уменьшаются в 1.3 и 1.5 раза соответственно, а у мембран, полученных с использованием НМП – в 2.4 и 2.0 раза соответственно. Добавление мягкого осадителя приводит также к падению проницаемости по воде и толуолу, что непосредственно связано со снижением MFP и d_{max} , причем эффект более выражен для мембран, полученных из составов с НМП (проницаемость по воде и толуолу снижается в 3.6 и 5.4 раз соответственно, тогда как в случае составов с ДМСО аналогичное снижение составляет 1.1 и 1.6 раз).

Табл. 2. Характеристики полученных мембран
Table 2. Characteristics of the obtained membranes

Мембрана	Общая толщина, мкм	Толщина скин-слоя, мкм	Размер пор, нм		Проницаемость, кг/(м ² ×ч×атм)	
			MFP	$d_{\max}$	вода	толуол
M01	101 ± 12	13 ± 2	25 ± 2	83 ± 6	92 ± 8	52 ± 5
M02	111 ± 12	17 ± 3	19 ± 1	55 ± 15	87 ± 5	32 ± 2
M03	110 ± 9	5 ± 2	29 ± 2	55 ± 20	199 ± 10	118 ± 9
M04	78 ± 6	11 ± 2	12 ± 3	27.0±0.1	55 ± 4	22 ± 2

Сравнение размера пор с данными на рис. 2, б позволяет говорить, что мембраны, полученные из растворов в НМП, характеризуются самым тонким скин-слоем и наибольшим размером пор, что в совокупности обеспечивает их высокую проницаемость (в 2–4 раза больше, чем у остальных полимеров). На большом удалении от поверхности контакта с осадителем скорость распространения фронта структурообразования логичным образом начинает коррелировать с проницаемостью получаемых мембран. То есть, большая скорость распространения фронта связана с тем, что сформированная в приповерхностном слое структура обеспечивает более быстрый приток осадителя в более глубокие слои. В то же время можно предположить, что размер пор получаемых мембран должен коррелировать с вязкостью формовочного раствора, так как вязкость напрямую влияет на скорость массообмена в приповерхностном слое в начальный момент после контакта формовочного раствора с осадителем. Действительно, при нанесении на диаграмму безотносительных к образцу данных (рис. 4) прослеживается корреляция, согласно которой более высокая вязкость приводит к большему размеру пор. Однако при более детальном анализе становится ясно, что это справедливо только в случае НМП, для которого добавление 1,4-диоксана снижает вязкость получаемого раствора. В случае ДМСО добавление указанного осадителя приводит к увеличению вязкости формовочного раствора, однако размер пор все равно снижается. Из этого можно заключить, что влияние добавки 1,4-диоксана на размер пор полученных мембран является более комплексным, то есть включает в себя не только изменение вязкости формовочного раствора, но также связано с изменением природы растворителя и уменьшением количества воды, необходимой для начала процесса фазового распада в системе.

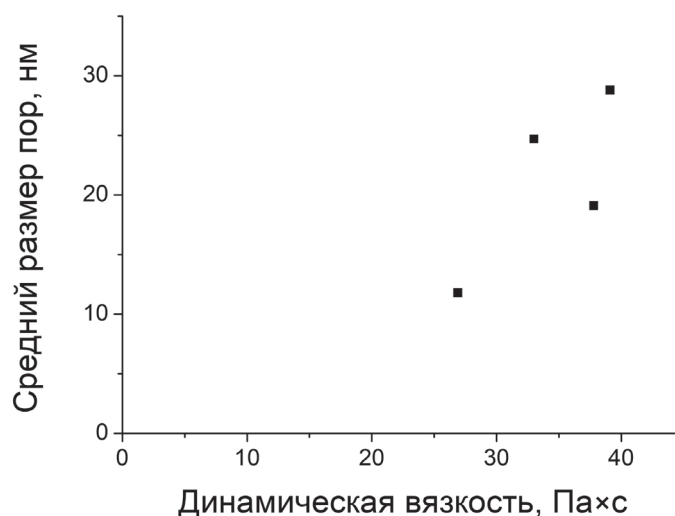


Рис. 4. Корреляция размера пор получаемых мембран и вязкости формовочного раствора

Fig. 4. Correlation between the pore size of the resulting membranes and the viscosity of the casting solution

2.3. Разделительные свойства исследуемых мембран. Для мембран M02 и M04, полученных с использованием 1,4-диоксана (см. табл. 1), исследованы фильтрационные характеристики на примере разделения нефти и растворов нефти в толуоле (1, 10 и 100 г/л) (табл. 3). Для обеих мембран наблюдается закономерное снижение проницаемости с увеличением концентрации нефти в фильтруемом растворе.

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

Table 3. Membrane characteristics during the separation of oil and oil solutions in toluene

Мембрана	Проницаемость, кг/(м ² ×ч×атм)				Задерживание асфальтенов, %			
	1 г/л	10 г/л	100 г/л	нефть	1 г/л	10 г/л	100 г/л	нефть
M02	30.3 ± 0.7	9.0 ± 0.8	0.4 ± 0.1	0.002 ± 0.001	11 ± 2	25 ± 1	98 ± 5	99.3 ± 0.4
M04	20 ± 1	9 ± 2	1.6 ± 0.2	0.017 ± 0.002	13 ± 1	32 ± 4	99 ± 8	98.5 ± 0.2

При фильтрации растворов нефти в толуоле с концентрацией 1 и 10 г/л мембраны демонстрируют высокие значения проницаемости при минимальной величине задерживания асфальтенов. Это указывает на то, что при таких степенях разбавления свойства жидкости близки к толуолу, а содержащиеся в нефти асфальтены находятся в неассоциированном виде, благодаря чему могут свободно проходить через мембрану. При повышении концентрации нефти в фильтруемой смеси до 100 г/л и в случае неразбавленной нефти проницаемость мембран существенно снижается, а задерживание асфальтенов резко возрастает до > 98 %, что связано с формой существования асфальтенов в виде агломератов, которые не могут пройти через мембрану. Это приводит к возникновению эффекта концентрационной поляризации, в результате чего на поверхности мембраны образуется гель-слой из асфальтенов, существенно снижающий ее проницаемость.

2.4. Оценка засорения мембран. Засорение мембран и разработка методов их регенерации являются наиболее важными критериями успешного применения ультрафильтрационных мембран в реальных процессах [18, 37]. Накопление растворенного вещества, удерживаемого на поверхности мембраны, приводит к увеличению сопротивления потоку пермеата, что, в свою очередь, снижает производительность системы [38]. Для оценки склонности мембран к засорению и возможностей последующей регенерации измерены значения *TFR*, *RFR*, *IFR* и *FRR* (рис. 5).

Поток пермеата снижается с ростом концентрации нефти в фильтруемой смеси для обеих мембран, что проявляется в увеличении параметра общего засорения *TFR* в диапазоне от 4.90 до 99.99 % для мембраны M02 и от 7.90 до 99.90 % для мембраны M04 (рис. 5, а). Общее засорение мембраны можно разделить на две составляющие: обратимое и необратимое засорение. Обычно при рассмотрении обратимости подразумевают устойчивость к каким-либо видам очистки [39]. Обратимое засорение – это тип засорения, который можно легко удалить с помощью определенных методов очистки, в то время как необратимое загрязнение полностью устранить невозможно [40]. Рассмотрен наиболее простой способ регенерации – прямое промывание мембран толуолом. Значения параметров обратимого (рис. 5, в) и необратимого (рис. 5, г) засорения показывают, что для разбавленных растворов нефти (1 и 10 г/л) большая часть засорения является обратимой, а для концентрированного раствора нефти (100 г/л) и неразбавленной нефти засорение является необратимым.

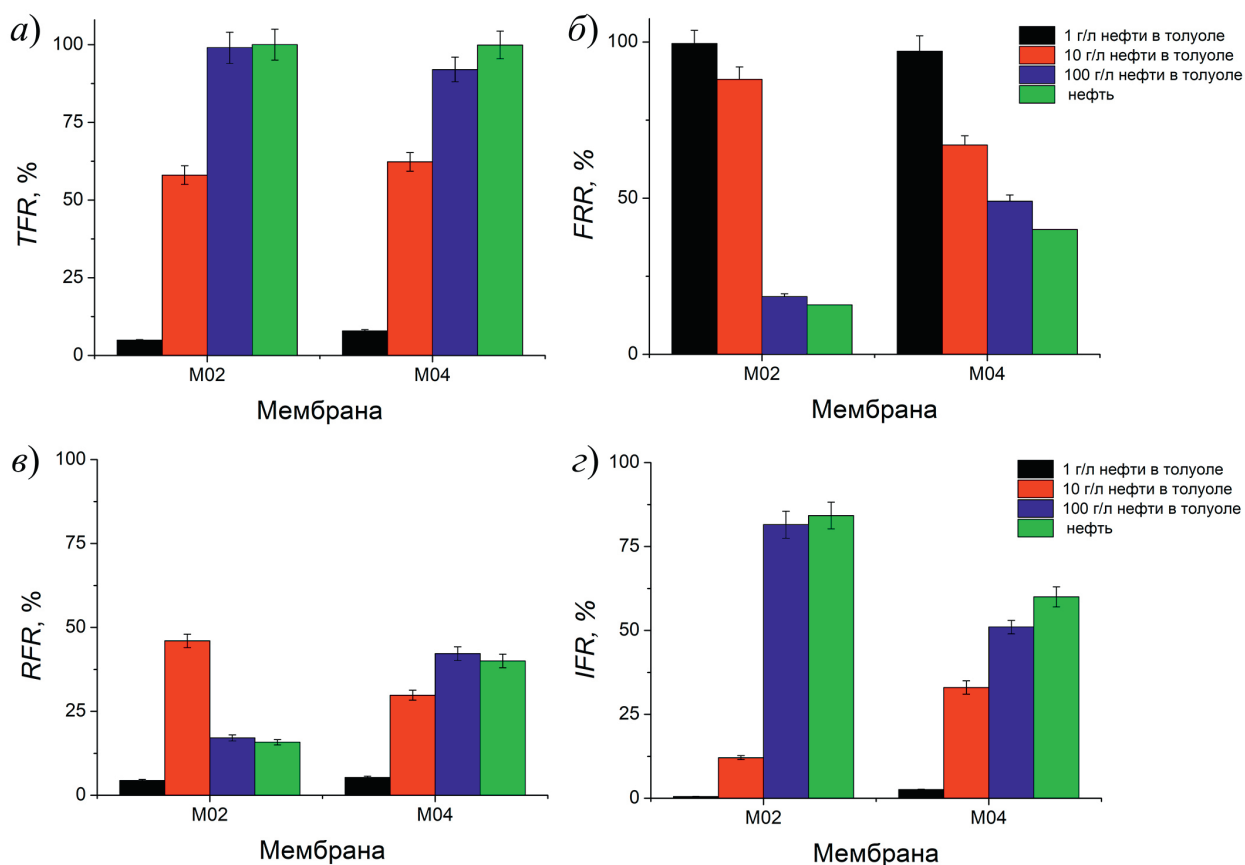


Рис. 5. Параметры засорения мембран (коэффициент общего загрязнения (TFR) (а), коэффициент восстановления потока (FRR) (б), коэффициент обратимого загрязнения (RFR) (в), и коэффициент необратимого загрязнения (IFR) (г)) при фильтрации нефти и растворов нефти в толуоле

Fig. 5. Fouling parameters of the membranes (total fouling ratio (TFR) (a), flux recovery ratio (FRR) (b), reversible fouling ratio (RFR) (c), and irreversible fouling ratio (IFR) (d)) during the filtration of oil and oil solutions in toluene

Закключение

В ходе исследования оценено влияние 1,4-диоксана как мягкого осадителя в формовочные растворы на основе сополимера ПАН–ПМА в смешанных растворителях. Установлено существенное влияние на реологические свойства растворов и процессы фазового разделения при формировании мембран методом инверсии фаз NIPS в присутствии 1,4-диоксана. В системе поли(АН-со-МА)/НМП происходит снижение динамической вязкости раствора с 39.1 до 26.9 Па·с, а в системе поли(АН-со-МА)/ДМСО вязкость раствора возрастает с 33.0 до 37.8 Па·с, что может быть связано с различиями в термодинамическом взаимодействии между компонентами. Проведенный анализ кинетики фазового разделения и визуализация процесса осаждения позволили выявить особенности структурообразования в различных системах и установить прямую корреляцию между скоростью осаждения и вязкостью раствора, что подтверждает важность контроля реологических свойств формовочного раствора для получения мембран с заданными характеристиками.

Изменение состава растворителя и добавление мягкого осадителя позволяют регулировать размер пор мембран, обеспечивая возможность их использования для решения конкретных задач разделения в нефтехимии. Мембраны, полученные с использованием

1,4-диоксана, демонстрируют улучшенные характеристики в разделении нефтяных систем, в частности высокую эффективность выделения асфальтенов (задерживание составляет 98–99 %) при фильтрации как разбавленных, так и концентрированных нефтяных растворов. Полученные мембраны характеризуются стабильной производительностью и высокой степенью восстановления потока (до 99 %), поскольку при фильтрации разбавленных растворов нефти основная часть загрязнения мембран является обратимой и легко устраняется простым промыванием толуолом, что имеет значение для практического применения в условиях многократного использования мембран.

Таким образом, использование 1,4-диоксана в качестве соразтворителя представляет собой технологически простой и эффективный метод управления структурой полимерных мембран, который может быть применен при разработке ультрафильтрационных мембран для разделения нефтяных систем, очистки органических растворов и других процессов.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Conflicts of Interest. The authors declare no conflicts of interest.

Литература

1. Han J., Forman G.S., Elgowainy A., Cai H., Wang M., DiVita V.B. A comparative assessment of resource efficiency in petroleum refining // *Fuel*. 2015. V. 157. P. 292–298. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.03.038>.
2. Sholl D.S., Lively R.P. Seven chemical separations to change the world // *Nature*. 2016. V. 532, No 7600. P. 435–437. <https://doi.org/10.1038/532435a>.
3. Небесская А.П., Балынин А.В., Юшкин А.А., Маркелов А.В., Волков В.В. Ультрафильтрационное разделение нефти и отработанных масел // *Мембраны и мембранные технологии*. 2024. Т. 14, № 5. С. 422–430. <https://doi.org/10.31857/S2218117224050073>.
4. Fadeeva N.P., Volkova I.R., Kharchenko I.A., Elsufov E.V., Fomenko E.V., Akimochkina G.V., Afanasova K.A., Nemtsev I.V., Tarasova L.S., Yushkin A.A., Nebesskaya A.P., Prozorovich V.G., Ivanets A.I., Ryzhkov I.I. Development of composite ultrafiltration membrane from fly ash microspheres and alumina nanofibers for efficient dye removal from aqueous solutions // *Ceram. Int*. 2024. V. 50, No 24, Pt. A. P. 52890–52903. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.10.141>.
5. Lyadov A.S., Kochubeev A.A., Nebesskaya A.P. Regeneration of waste motor oils using membranes (a review) // *Pet. Chem*. 2025. V. 65, No 1. P. 1–9. <https://doi.org/10.1134/S0965544124080139>.
6. Sánchez-Arévalo C.M., Vincent-Vela M.C., Luján-Facundo M.-J., Álvarez-Blanco S. Ultrafiltration with organic solvents: A review on achieved results, membrane materials and challenges to face // *Process Saf. Environ. Prot*. 2023. V. 177. P. 118–137. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.06.073>.
7. Duong A., Chattopadhyaya G., Kwok W.Y., Smith K.J. An experimental study of heavy oil ultrafiltration using ceramic membranes // *Fuel*. 1997. V. 76, No 9. P. 821–828. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(97\)00074-4](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(97)00074-4).
8. Chisca S., Musteata V.-E., Zhang W., Vasylevskiy S., Falca G., Abou-Hamad E., Emwas A.-H., Altunkaya M., Nunes S.P. Polytriazole membranes with ultrathin tunable selective layer for crude oil fractionation // *Science*. 2022. V. 376, No 6597. P. 1105–1110. <https://doi.org/10.1126/science.abm7686>.
9. Lai W.-C., Smith K.J. Heavy oil microfiltration using ceramic monolith membranes // *Fuel*. 2001. V. 80, No 8. P. 1121–1130. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00177-0](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00177-0).
10. Ashtari M., Ashrafizadeh S.N., Bayat M. Asphaltene removal from crude oil by means of ceramic membranes // *J. Pet. Sci. Eng*. 2012. V. 82–83. P. 44–49. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2012.01.001>.

11. Ashtari M., Bayat M., Sattarin M. Investigation on asphaltene and heavy metal removal from crude oil using a thermal effect // *Energy Fuels*. 2011. V. 25, No 1. P. 300–306. <https://doi.org/10.1021/ef100986m>.
12. Ching M.-J.T.M., Pomerantz A.E., Andrews A.B., Dryden P., Schroeder R., Mullins O.C., Harrison C. On the nanofiltration of asphaltene solutions, crude oils, and emulsions // *Energy Fuels*. 2010. V. 24, No 9. P. 5028–5037. <https://doi.org/10.1021/ef100645b>.
13. Юшкин А.А., Балынин А.В., Нехаев А.И., Волков А.В. Разделение асфальтенов типа «Архипелаг» и «Континент» на ультрафильтрационных мембранах // *Мембраны и мембранные технологии*. 2021. Т. 11, № 2. С. 155–162. <https://doi.org/10.1134/S2218117221020097>.
14. Barbier J., Marques J., Caumette G., Merdrignac I., Bouyssiére B., Lobinski R., Lienemann C.-P. Monitoring the behaviour and fate of nickel and vanadium complexes during vacuum residue hydrotreatment and fraction separation // *Fuel Process. Technol.* 2014. V. 119. P. 185–189. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.11.004>.
15. Yushkin A.A., Balynin A.V., Nebesskaya A.P., Chernikova E.V., Muratov D.G., Efimov M.N., Karpacheva G.P. Acrylonitrile–acrylic acid copolymer ultrafiltration membranes for selective asphaltene removal from crude oil // *Membranes*. 2023. V. 13, No 9. Art. 775. <https://doi.org/10.3390/membranes13090775>.
16. Rodriguez C., Sarrade S., Schrive L., Dresch-Bazile M., Paolucci D., Rios G.M. Membrane fouling in cross-flow ultrafiltration of mineral oil assisted by pressurised CO₂ // *Desalination*. 2002. V. 144, Nos 1–3. P. 173–178. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00308-9](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00308-9).
17. Marques J., Merdrignac I., Baudot A., Barré L., Guillaume D., Espinat D., Brunet S. Asphaltenes size polydispersity reduction by nano-and ultrafiltration separation methods—comparison with the flocculation method // *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*. 2008. V. 63, No 1. P. 139–149. <https://doi.org/10.2516/ogst.2008003>.
18. Nebesskaya A., Kanateva A., Borisov R., Yushkin A., Volkov V., Volkov A. Polyacrylonitrile ultrafiltration membrane for separation of used engine oil // *Polymers*. 2024. V 16, No 20. Art. 2910. <https://doi.org/10.3390/polym16202910>.
19. Marbelia L., Mulier M., Vandamme D., Muylaert K., Szymczyk A., Vankelecom I.F.J. Polyacrylonitrile membranes for microalgae filtration: Influence of porosity, surface charge and microalgae species on membrane fouling // *Algal Res.* 2016. V. 19. P. 128–137. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2016.08.004>.
20. Юшкин А.А., Балынин А.В., Небеская А.П., Ефимов М.Н., Муратов Д.Г., Карпачева Г.П. Деас-фальтизация нефти с использованием ПАН мембран // *Мембраны и мембранные Технологии*. 2023. Т. 13, № 6. С. 521–534. <https://doi.org/10.31857/S2218117223060093>.
21. Юшкин А.А., Балынин А.В., Небеская А.П., Ефимов М.Н., Бахтин Д.С., Баскаков С.А., Канатьева А.Ю. Получение ультрафильтрационных мембран из композитов ПАН с гидрофильными частицами для выделения тяжелых компонентов нефти // *Мембраны и мембранные технологии*. 2023. Т. 13, № 4. С. 331–344. <https://doi.org/10.31857/S2218117223040077>.
22. Moghadassi A.R., Bagheripour E., Hosseini S.M. Investigation of the effect of tetrahydrofuran and acetone as cosolvents in acrylonitrile–butadiene–styrene–based nanofiltration membranes // *J. Appl. Polym. Sci.* 2017. V. 134, No 26. Art. 44993. <https://doi.org/10.1002/app.44993>.
23. Yushkin A.A., Efimov M.N., Malakhov A.O., Karpacheva G.P., Bondarenko G., Marbelia L., Vankelecom I.F.J., Volkov A.V. Creation of highly stable porous polyacrylonitrile membranes using infrared heating // *React. Funct. Polym.* 2021. V. 158. Art. 104793. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104793>.
24. Yushkin A., Basko A., Balynin A., Efimov M., Lebedeva T., Ilyasova A., Pochivalov K., Volkov A. Effect of acetone as co-solvent on fabrication of polyacrylonitrile ultrafiltration membranes by non-solvent induced phase separation // *Polymers*. 2022. V. 14, No 21. Art. 4603. <https://doi.org/10.3390/polym14214603>.
25. Kim I.-C., Lee K.-H. Effect of various additives on pore size of polysulfone membrane by phase-inversion process // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. V. 89, No 9. P. 2562–2566. <https://doi.org/10.1002/app.12009>.

26. Tsai H.-A., Ye Y.-L., Lee K.-R., Huang S.-H., Suen M.-C., Lai J.-Y. Characterization and pervaporation dehydration of heat-treatment PAN hollow fiber membranes // *J. Membr. Sci.* 2011. V. 368, Nos 1–2. P. 254–263. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.11.057>.
27. Wu Q.-Y., Liu B.-T., Li M., Wan L.-S., Xu Z.-K. Polyacrylonitrile membranes via thermally induced phase separation: Effects of polyethylene glycol with different molecular weights // *J. Membr. Sci.* 2013. V. 437. P. 227–236. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.03.018>.
28. Tham H.M., Wang K.Y., Hua D., Japip S., Chung T.-S. From ultrafiltration to nanofiltration: Hydrazine cross-linked polyacrylonitrile hollow fiber membranes for organic solvent nanofiltration // *J. Membr. Sci.* 2017. V. 542. P. 289–299. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.08.024>.
29. Pérez-Álvarez L., Matas J., Gómez-Galván F., Ruiz-Rubio L., León L.M., Vilas-Vilela J.L. Branched and ionic β -cyclodextrins multilayer assembling onto polyacrylonitrile membranes for removal and controlled release of triclosan // *Carbohydr. Polym.* 2017. V. 156. P. 143–151. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.09.020>.
30. Barth C., Gonçalves M.C., Pires A.T.N., Roeder J., Wolf B.A. Asymmetric polysulfone and polyether-sulfone membranes: Effects of thermodynamic conditions during formation on their performance // *J. Membr. Sci.* 2000. V. 169, No 2. P. 287–299. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(99\)00344-0](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00344-0).
31. Yushkin A., Balyin A., Efimov M., Pochivalov K., Petrova I., Volkov A. Fabrication of polyacrylonitrile UF membranes by VIPS method with acetone as co-solvent // *Membranes*. 2022. V. 12, No 5. Art. 523. <https://doi.org/10.3390/membranes12050523>.
32. Anokhina T., Borisov I., Yushkin A., Vaganov G., Didenko A., Volkov A. Phase separation within a thin layer of polymer solution as prompt technique to predict membrane morphology and transport properties // *Polymers*. 2020. V. 12, No 12. Art. 2785. <https://doi.org/10.3390/polym12122785>.
33. Saini B., Sinha M.K., Dey A. Functionalized polymeric smart membrane for remediation of emerging environmental contaminants from industrial sources: Synthesis, characterization and potential applications // *Process Saf. Environ. Prot.* 2022. V. 161. P. 684–702. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.03.075>.
34. Shenghui L., Jintuan Z., Haotian J., Zhou J. The establishment of PES/AMPS-PAN ultrafiltration membrane with the property of self-repairing both physical and chemical damage // *J. Membr. Sci.* 2023. V. 687. Art. 122051. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.122051>.
35. Raeva A., Matveev D., Bezrukov N., Grushevenko E., Zhansitov A., Kurdanova Z., Shakhmurzova K., Anokhina T., Khashirova S., Borisov I. Highly permeable ultrafiltration membranes based on polyphenylene sulfone with cardo fragments // *Polymers*. 2024. V. 16, No 5. Art. 703. <https://doi.org/10.3390/polym16050703>.
36. Anokhina T., Raeva A., Sokolov S., Storchun A., Filatova M., Zhansitov A., Kurdanova Z., Shakhmurzova K., Khashirova S., Borisov I. Effect of composition and viscosity of spinning solution on ultrafiltration properties of polyphenylene sulfone hollow-fiber membranes // *Membranes*. 2022. V. 12, No 11. Art. 1113. <https://doi.org/10.3390/membranes12111113>.
37. Апель П.Ю., Велизаров С., Волков А.В., Елисеева Т.В., Никоненко В.В., Паришина А.В., Письменская Н.Д., Попов К.И., Ярославцев А.Б. Фаулинг и деградация мембран в мембранных процессах // *Мембраны и мембранные технологии*. 2022. Т. 12, № 2. С. 81–106. <https://doi.org/10.1134/S2218117222020031>.
38. Pabby A.K., Rizvi S.S.H., Requeena A.M.S. Handbook of Membrane Separations. Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications. Boca Raton, FL: CRC Press, 2008. 1184 p. <https://doi.org/10.1201/9781420009484>.
39. Kimura K., Hane Y., Watanabe Y., Amy G., Ohkuma N. Irreversible membrane fouling during ultrafiltration of surface water // *Water Res.* 2004. V. 38, Nos 14–15. P. 3431–3441. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.05.007>.
40. Shi X., Tal G., Hankins N.P., Gitis V. Fouling and cleaning of ultrafiltration membranes: A review // *J. Water Process Eng.* 2014. V. 1. P. 121–138. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.04.003>.

References

1. Han J., Forman G.S., Elgowainy A., Cai H., Wang M., DiVita V.B. A comparative assessment of resource efficiency in petroleum refining. *Fuel*, 2015, vol. 157, pp. 292–298. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.03.038>.
2. Sholl D.S., Lively R.P. Seven chemical separations to change the world. *Nature*, 2016, vol. 532, no. 7600, pp. 435–437. <https://doi.org/10.1038/532435a>.
3. Nebesskaya A.P., Balynin A.V., Yushkin A.A., Markelov A.V., Volkov V.V. Ultrafiltration separation of crude oil and waste oil. *Membr. Membr. Technol.*, 2024, vol. 6, no. 5, pp. 350–356. <https://doi.org/10.1134/S2517751624600821>.
4. Fadeeva N.P., Volkova I.R., Kharchenko I.A., Elsufov E.V., Fomenko E.V., Akimochkina G.V., Afanasova K.A., Nemtsev I.V., Tarasova L.S., Yushkin A.A., Nebesskaya A.P., Prozorovich V.G., Ivanets A.I., Ryzhkov I.I. Development of composite ultrafiltration membrane from fly ash microspheres and alumina nanofibers for efficient dye removal from aqueous solutions. *Ceram. Int.*, 2024, vol. 50, no. 24, pt. A, pp. 52890–52903. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.10.141>.
5. Lyadov A.S., Kochubeev A.A., Nebesskaya A.P. Regeneration of waste motor oils using membranes (a review). *Pet. Chem.*, 2025, vol. 65, no. 1, pp. 1–9. <https://doi.org/10.1134/S0965544124080139>.
6. Sánchez-Arévalo C.M., Vincent-Vela M.C., Luján-Facundo M.-J., Álvarez-Blanco S. Ultrafiltration with organic solvents: A review on achieved results, membrane materials and challenges to face. *Process Saf. Environ. Prot.*, 2023, vol. 177, pp. 118–137. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.06.073>.
7. Duong A., Chattopadhyaya G., Kwok W.Y., Smith K.J. An experimental study of heavy oil ultrafiltration using ceramic membranes. *Fuel*, 1997, vol. 76, no. 9, pp. 821–828. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(97\)00074-4](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(97)00074-4).
8. Chisca S., Musteata V.-E., Zhang W., Vasylevskyi S., Falca G., Abou-Hamad E., Emwas A.-H., Altunkaya M., Nunes S.P. Polytriazole membranes with ultrathin tunable selective layer for crude oil fractionation. *Science*, 2022, vol. 376, no. 6597, pp. 1105–1110. <https://doi.org/10.1126/science.abm7686>.
9. Lai W.-C., Smith K.J. Heavy oil microfiltration using ceramic monolith membranes. *Fuel*, 2001, vol. 80, no. 8, pp. 1121–1130. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(00\)00177-0](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00177-0).
10. Ashtari M., Ashrafizadeh S.N., Bayat M. Asphaltene removal from crude oil by means of ceramic membranes. *J. Pet. Sci. Eng.*, 2012, vols. 82–83, pp. 44–49. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2012.01.001>.
11. Ashtari M., Bayat M., Sattarin M. Investigation on asphaltene and heavy metal removal from crude oil using a thermal effect. *Energy Fuels*, 2011, vol. 25, no. 1, pp. 300–306. <https://doi.org/10.1021/ef100986m>.
12. Tsang Mui Ching M.-J., Pomerantz A.E., Andrews A.B., Dryden P., Schroeder R., Mullins O.C., Harrison C. On the nanofiltration of asphaltene solutions, crude oils, and emulsions. *Energy Fuels*, 2010, vol. 24, no. 9, pp. 5028–5037. <https://doi.org/10.1021/ef100645b>.
13. Yushkin A.A., Balynin A.V., Nekhaev A.I., Volkov A.V. Separation of archipelago- and continent-type asphaltenes on ultrafiltration membranes. *Membr. Membr. Technol.*, 2021, vol. 3, no. 2, pp. 139–145. <https://doi.org/10.1134/S2517751621020098>.
14. Barbier J., Marques J., Caumette G., Merdrignac I., Bouyssiere B., Lobinski R., Lienemann C.-P. Monitoring the behaviour and fate of nickel and vanadium complexes during vacuum residue hydrotreatment and fraction separation. *Fuel Process. Technol.*, 2014, vol. 119, pp. 185–189. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.11.004>.
15. Yushkin A.A., Balynin A.V., Nebesskaya A.P., Chernikova E.V., Muratov D.G., Efimov M.N., Karpacheva G.P. Acrylonitrile–acrylic acid copolymer ultrafiltration membranes for selective asphaltene removal from crude oil. *Membranes*, 2023, vol. 13, no. 9, art. 775. <https://doi.org/10.3390/membranes13090775>.

16. Rodriguez C., Sarrade S., Schrive L., Dresch-Bazile M., Paolucci D., Rios G.M. Membrane fouling in cross-flow ultrafiltration of mineral oil assisted by pressurised CO₂. *Desalination*, 2002, vol. 144, nos. 1–3, pp. 173–178. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00308-9](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00308-9).
17. Marques J., Merdrignac I., Baudot A., Barré L., Guillaume D., Espinat D., Brunet S. Asphaltenes size polydispersity reduction by nano-and ultrafiltration separation methods—comparison with the flocculation method. *Oil Gas Sci. Technol. – Rev. IFP*, 2008, vol. 63, no. 1, pp. 139–149. <https://doi.org/10.2516/ogst:2008003>.
18. Nebesskaya A., Kanateva A., Borisov R., Yushkin A., Volkov V., Volkov A. Polyacrylonitrile ultrafiltration membrane for separation of used engine oil. *Polymers*, 2024, vol. 16, no. 20, art. 2910. <https://doi.org/10.3390/polym16202910>.
19. Marbelia L., Mulier M., Vandamme D., Muylaert K., Szymczyk A., Vankelecom I.F.J. Polyacrylonitrile membranes for microalgae filtration: Influence of porosity, surface charge and microalgae species on membrane fouling. *Algal Res.*, 2016, vol. 19, pp. 128–137. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2016.08.004>.
20. Yushkin A.A., Balynin A.V., Nebesskaya A.P., Efimov M.N., Muratov D.G., Karpacheva G.P. Oil deasphalting using ultrafiltration pan membranes. *Membr. Membr. Technol.*, 2023, vol. 5, no. 6, pp. 454–466. <https://doi.org/10.1134/S2517751623060094>.
21. Yushkin A.A., Balynin A.V., Nebesskaya A.P., Efimov M.N., Bakhtin D.S., Baskakov S.A., Kanatieva A.Yu. Fabrication of ultrafiltration membranes from PAN composites and hydrophilic particles for isolation of heavy oil components. *Membr. Membr. Technol.*, 2023, vol. 5, no. 4, pp. 290–301. <https://doi.org/10.1134/S2517751623040078>.
22. Moghadassi A.R., Bagheripour E., Hosseini S.M. Investigation of the effect of tetrahydrofuran and acetone as cosolvents in acrylonitrile–butadiene–styrene–based nanofiltration membranes. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2017, vol. 134, no. 26, art. 44993. <https://doi.org/10.1002/app.44993>.
23. Yushkin A.A., Efimov M.N., Malakhov A.O., Karpacheva G.P., Bondarenko G., Marbelia L., Vankelecom I.F.J., Volkov A.V. Creation of highly stable porous polyacrylonitrile membranes using infrared heating. *React. Funct. Polym.*, 2021, vol. 158, art. 104793. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104793>.
24. Yushkin A., Basko A., Balynin A., Efimov M., Lebedeva T., Ilyasova A., Pochivalov K., Volkov A. Effect of acetone as co-solvent on fabrication of polyacrylonitrile ultrafiltration membranes by non-solvent induced phase separation. *Polymers*, 2022, vol. 14, no. 21, art. 4603. <https://doi.org/10.3390/polym14214603>.
25. Kim I.-C., Lee K.-H. Effect of various additives on pore size of polysulfone membrane by phase-inversion process. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, vol. 89, no. 9, pp. 2562–2566. <https://doi.org/10.1002/app.12009>.
26. Tsai H.-A., Ye Y.-L., Lee K.-R., Huang S.-H., Suen M.-C., Lai J.-Y. Characterization and pervaporation dehydration of heat-treatment PAN hollow fiber membranes. *J. Membr. Sci.*, 2011, vol. 368, nos. 1–2, pp. 254–263. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.11.057>.
27. Wu Q.-Y., Liu B.-T., Li M., Wan L.-S., Xu Z.-K. Polyacrylonitrile membranes via thermally induced phase separation: Effects of polyethylene glycol with different molecular weights. *J. Membr. Sci.*, 2013, vol. 437, pp. 227–236. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2013.03.018>.
28. Tham H.M., Wang K.Y., Hua D., Japip S., Chung T.-S. From ultrafiltration to nanofiltration: Hydrazine cross-linked polyacrylonitrile hollow fiber membranes for organic solvent nanofiltration. *J. Membr. Sci.*, 2017, vol. 542, pp. 289–299. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.08.024>.
29. Pérez-Álvarez L., Matas J., Gómez-Galván F., Ruiz-Rubio L., León L.M., Vilas-Vilela J.L. Branched and ionic β -cyclodextrins multilayer assembling onto polyacrylonitrile membranes for removal and controlled release of triclosan. *Carbohydr. Polym.*, 2017, vol. 156, pp. 143–151. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.09.020>.
30. Barth C., Gonçalves M.C., Pires A.T.N., Roeder J., Wolf B.A. Asymmetric polysulfone and polyethersulfone membranes: Effects of thermodynamic conditions during

- formation on their performance. *J. Membr. Sci.*, 2000, vol. 169, no. 2, pp. 287–299. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(99\)00344-0](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00344-0).
31. Yushkin A., Balyin A., Efimov M., Pochivalov K., Petrova I., Volkov A. Fabrication of polyacrylonitrile UF membranes by VIPS method with acetone as co-solvent. *Membranes*, 2022, vol. 12, no. 5, art. 523. <https://doi.org/10.3390/membranes12050523>.
32. Anokhina T., Borisov I., Yushkin A., Vaganov G., Didenko A., Volkov A. Phase separation within a thin layer of polymer solution as prompt technique to predict membrane morphology and transport properties. *Polymers*, 2020, vol. 12, no. 12, art. 2785. <https://doi.org/10.3390/polym12122785>.
33. Saini B., Sinha M.K., Dey A. Functionalized polymeric smart membrane for remediation of emerging environmental contaminants from industrial sources: Synthesis, characterization and potential applications. *Process Saf. Environ. Prot.*, 2022, vol. 161, pp. 684–702. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.03.075>.
34. Shenghui L., Jintuan Z., Haotian J., Zhou J. The establishment of PES/AMPS-PAN ultrafiltration membrane with the property of self-repairing both physical and chemical damage. *J. Membr. Sci.*, 2023, vol. 687, art. 122051. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.122051>.
35. Raeva A., Matveev D., Bezrukov N., Grushevenko E., Zhansitov A., Kurdanova Z., Shakhmurzova K., Anokhina T., Khashirova S., Borisov I. Highly permeable ultrafiltration membranes based on polyphenylene sulfone with cardo fragments. *Polymers*, 2024, vol. 16, no. 5, art. 703. <https://doi.org/10.3390/polym16050703>.
36. Anokhina T., Raeva A., Sokolov S., Storchun A., Filatova M., Zhansitov A., Kurdanova Z., Shakhmurzova K., Khashirova S., Borisov I. Effect of composition and viscosity of spinning solution on ultrafiltration properties of polyphenylene sulfone hollow-fiber membranes. *Membranes*, 2022, vol. 12, no. 11, art. 1113. <https://doi.org/10.3390/membranes12111113>.
37. Apel P. Yu., Velizarov S., Volkov A.V., Eliseeva T.V., Nikonenko V.V., Parshina A.V., Pismenskaya N.D., Popov K.I., Yaroslavl'tsev A.B. Fouling and membrane degradation in electromembrane and baromembrane processes. *Membr. Membr. Technol.*, 2022, vol. 4, no. 2, pp. 69–92. <https://doi.org/10.1134/S2517751622020032>.
38. Pabby A.K., Rizvi S.S.H., Requena A.M.S. *Handbook of Membrane Separations. Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications*. Boca Raton, FL, CRC Press, 2008. 1184 p. <https://doi.org/10.1201/9781420009484>.
39. Kimura K., Hane Y., Watanabe Y., Amy G., Ohkuma N. Irreversible membrane fouling during ultrafiltration of surface water. *Water Res.*, 2004, vol. 38, nos. 14–15, pp. 3431–3441. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.05.007>.
40. Shi X., Tal G., Hankins N.P., Gitis V. Fouling and cleaning of ultrafiltration membranes: A review. *J. Water Process Eng.*, 2014, vol. 1, pp. 121–138. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.04.003>.

Информация об авторах

Александра Павловна Небеская, младший научный сотрудник лаборатории полимерных мембран, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

E-mail: nebesskaya@ips.ac.ru

ORCID: <https://orcid.org/0009-0006-7470-079X>

Юлия Вадимовна Шворобей, старший лаборант лаборатории полимерных мембран, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

E-mail: shvorobeyjulia@gmail.com

ORCID: <https://orcid.org/0009-0006-8813-0142>

Татьяна Николаевна Лебедева, кандидат химических наук, научный сотрудник отдела «Научные и технологические основы получения функциональных материалов и нанокompозитов», Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук

E-mail: ltl@isc-ras.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0537-0927>

Константин Васильевич Почивалов, доктор химических наук, главный научный сотрудник отдела «Научные и технологические основы получения функциональных материалов и нанокмполитов», Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, Иваново, Россия

E-mail: pkv@isc-ras.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4570-0284>

Алексей Александрович Юшкин, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории полимерных мембран, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

E-mail: halex@ips.ac.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0118-1515>

Алексей Владимирович Волков, доктор химических наук, профессор РАН, советник директора, главный научный сотрудник лаборатории полимерных мембран, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук

E-mail: avolkov@ips.ac.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4524-4597>

Author Information

Aleksandra P. Nebesskaya, Junior Researcher, Laboratory of Polymeric Membranes, A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences

E-mail: nebesskaya@ips.ac.ru

ORCID: <https://orcid.org/0009-0006-7470-079X>

Yulia V. Shvorbey, Senior Laboratory Assistant, Laboratory of Polymeric Membranes, A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences

E-mail: shvorbeyjulia@gmail.com

ORCID: <https://orcid.org/0009-0006-8813-0142>

Tatyana N. Lebedeva, Cand. Sci. (Chemistry), Researcher, Department of Scientific and Engineering Bases of Obtaining Functional Materials and Nanocomposites, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences

E-mail: ltm@isc-ras.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0537-0927>

Konstantin V. Pochivalov, Dr. Sci. (Chemistry), Chief Researcher, Department of Scientific and Engineering Bases of Obtaining Functional Materials and Nanocomposites, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences

E-mail: pkv@isc-ras.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4570-0284>

Alexey A. Yushkin, Cand. Sci. (Chemistry), Senior Researcher, Laboratory of Polymeric Membranes, A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences

E-mail: halex@ips.ac.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0118-1515>

Alexey V. Volkov, Dr. Sci. (Chemistry), Professor of Russian Academy of Sciences, Advisor to the Director, Chief Researcher, Laboratory of Polymeric Membranes, A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences

E-mail: avolkov@ips.ac.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4524-4597>

Поступила в редакцию 11.06.2025

Принята к публикации 04.08.2025

Received June 11, 2025

Accepted August 4, 2025