

Установлено, что разработанные погружные мембранные модули и установка на их основе перспективны для использования в аэротенках на водоочистных сооружениях для извлечения чистой воды из смеси сточных вод и активного ила.

ЛИТЕРАТУРА

1. Al-Asheh S., Bagheri M., Aidan A. Membrane bioreactor for wastewater treatment: A review //Case Studies in Chemical and Environmental Engineering. – 2021. – Т. 4. – С. 100109.

2 Aslam M. et al. Membrane bioreactors for wastewater treatment: A review of mechanical cleaning by scouring agents to control membrane fouling //Chemical Engineering Journal. – 2017. – Т. 307. – С. 897-913.

УДК 541.64; 544.169; 544.023.26

Бурть Е.С., Плиско Т.В. Бильдюкевич А.В.
(Институт физико-органической химии НАН Беларуси)
Пенькова А.В.
(Санкт-Петербургский государственный университет)

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАН ДЛЯ НАНОФИЛЬТРАЦИИ МЕТОДОМ МЕЖФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Разработаны новые тонкопленочные композиционные нанофильтрационные мембраны полифенилсульфон (ПФС)/полиамид (ПА). Благодаря высокой химической и термической стойкости, а также устойчивости к окислению полимеры полисульфоновой группы весьма перспективны в качестве материалов для получения ультрафильтрационных мембран. Однако достаточно высокая гидрофобность поверхности ограничивает их применение. Существует множество способов модификации таких полимеров и повышения их гидрофильности. Одним из наиболее эффективных способов является введение в формовочный раствор гидрофильных добавок. Блок-сополимеры полиэтиленгликоля (ПЭГ) и полипропиленгликоля (ППГ) являются перспективными модифицирующими добавками в полимерные матрицы благодаря своей амфифильной природе. Формирование селективного слоя методом межфазной полимеризации во многом зависит от свойств мембраны-подложки. Известно, что размер пор, пористость, гидрофильность, смачиваемость и сродство к аминному мономеру мембранообразующего полимера подложки влияют на скорость высвобождения аминного

мономера из нее к границе раздела фаз. Это влияет на толщину и структуру селективного ПА слоя, формируемого методом межфазной полимеризации. Повышение гидрофильности поверхности может привести к более равномерному распределению амина при формировании ПА слоя, в результате чего образуется более плотный и тонкий слой, характеризующийся высокой задерживающей способностью по солям.

Ультрафильтрационные мембраны-подложки на основе ПФС (Ultrason P3010, $M_w = 48000 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$) были получены методом инверсии фаз способом мокрого формования. В качестве полимерной добавки (3 и 7 мас.%) в формовочный раствор использовали триблок-сополимеры, состоящие из гидрофильного ПЭГ и гидрофобного ППГ (Pluronic®) (таблица), характеризующиеся различной молекулярной массой и содержанием блоков ПЭГ. В качестве коагуляционной ванны использовали дистиллированную воду.

Таблица – Виды сополимеров Pluronic® и их характеристики

Тип сополимера	Молекулярная масса, $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$	Содержание ПЭГ-блоков, %
L61	2 000	10
L62	2 500	20
L65	3 500	50

Нанофильтрационные мембраны получены путем формирования тонкого селективного слоя методом межфазной полимеризации пиперазина и тримезоилхлорида на поверхности пористой мембраны-подложки на основе ПФС с добавлением триблок-сополимеров ПЭГ-ППГ-ПЭГ. Характеристики нанофильтрационных мембран ПФС-Pluronic/ПА исследовали при нанофильтрации модельных водных растворов солей (MgCl_2 , CaCl_2 , Na_2SO_4 , MgSO_4) с концентрацией $2 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ при $\Delta P = 5 \text{ атм}$, перемешивании и комнатной температуре.

Установлено, что увеличение содержания ПЭГ-звеньев в триблок-сополимере приводит к формированию более пористой структуры селективного слоя ультрафильтрационных мембран. Увеличение концентрации Pluronic в формовочном растворе также приводит к увеличению размера и количества пор. По данным АСМ-исследований, увеличение содержания ПЭГ-звеньев с 10–20% до 50% вызывает резкое увеличение параметров шероховатости поверхности селективного слоя ПФС мембран. Увеличение концентрации триблок-сополимера с 3 до 7 мас.% независимо от содержания ПЭГ-звеньев также приводит к повышению шероховатости поверхности селективного слоя, вероятно, за счет более высокой пористости и большего размера пор. Выявлено, что гидрофильность поверхности мембран ПФС-Pluronic повышается при увеличении как концентрации триблок-сополимера, так и содержания ПЭГ-звеньев.

Установлено, что увеличение содержания ПЭГ-звеньев в триблок-сополимере, а также повышение концентрации Pluronic в формовочном растворе с 3 до 7 мас. % приводит к увеличению удельной производительности ультрафильтрационных мембран по воде (рисунок 1а). Удельная производительность мембран с добавкой 7 мас. % триблок-сополимера значительно превышает оную для мембран с 3 мас. %. Коэффициент задерживания по поливинилпирролидону с $M_n=40\ 000\ \text{г}\cdot\text{моль}^{-1}$ (ПВП К-30) мембран с добавкой 3 мас. % триблок-сополимера практически не изменяется с увеличением содержания ПЭГ-звеньев и незначительно снижается при введении 7 мас. % добавки (рисунок 1б). Кроме того, показано, что коэффициент задерживания мембран с 7 мас. % сополимера в формовочном растворе ниже, чем у мембран, полученных из растворов ПФС добавкой 3 мас. % сополимеров, за счет увеличения размера пор селективного слоя.

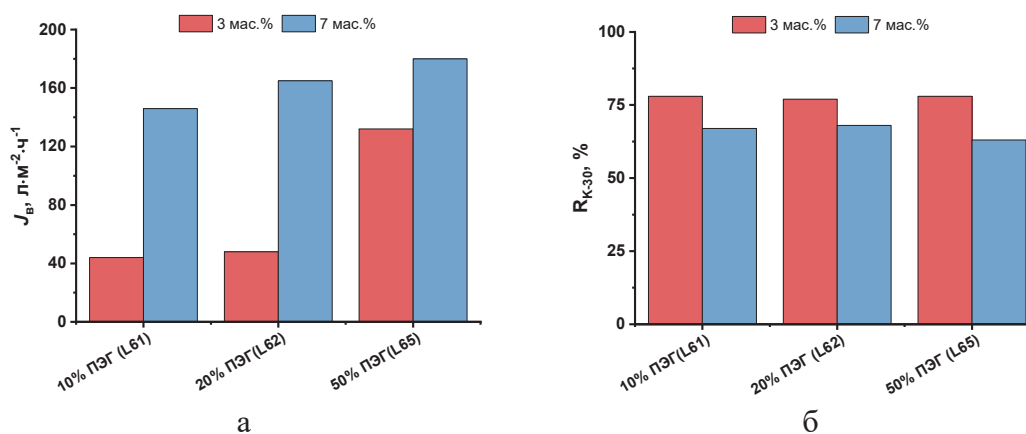


Рисунок 1 – Зависимость удельной производительности по воде (а) и коэффициента задерживания по ПВП К-30 (б) ультрафильтрационных ПФС мембран от содержания ПЭГ-звеньев в триблок-сополимере

Установлено, что поверхность селективного слоя нанофильтрационных мембран состоит из глобулярных образований ПА, которые представляет собой типичную структуру селективного слоя. С увеличением содержания ПЭГ-звеньев в триблок-сополимере наблюдается формирование более однородной поверхности и уменьшение размера глобулярных образований. Выявлено, что с увеличением содержания ПЭГ-звеньев в триблок-сополимере наблюдается образование более тонкого и однородного селективного слоя нанофильтрационных мембран (рисунок 2). Это особенно выражено для мембран, полученных из формовочных растворов с 7 мас. % триблок-сополимера ПЭГ-ППГ-ПЭГ.

Показано, что удельная производительность нанофильтрационных мембран по воде повышается с увеличением содержания ПЭГ-звеньев в блок-сополимере (рисунок 3а). Коэффициент задерживания по

MgSO₄ практически не изменяется с увеличением содержания ПЭГ-звеньев при введении 3 мас.% добавки, но незначительно снижается при введении 7 мас.% блок-сополимера в формовочный раствор. Для всех остальных солей (MgCl₂, CaCl₂, Na₂SO₄) коэффициент задерживания снижается с увеличением содержания ПЭГ-звеньев в триблок-сополимере и повышением концентрации триблок-сополимера в формовочном растворе с 3 до 7 мас.% (рисунок 3б).

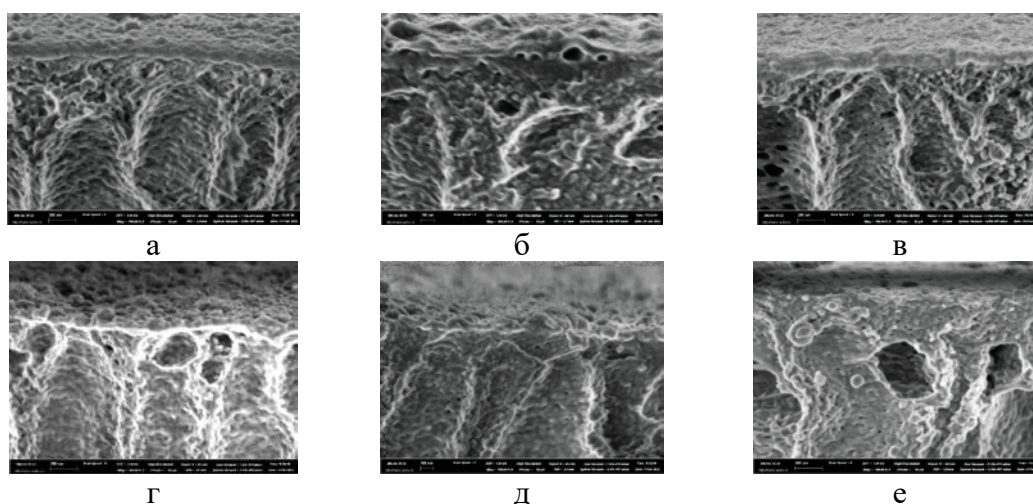


Рисунок 2 – СЭМ-микрофотографии поперечных сечений нанофильтрационных мембран на основе ПФС с добавками в формовочный раствор 3 мас.% (а-в) и 7 мас.% (г-е) блок-сополимера, тип блок-сополимера: а,г - L61; б,д - L62; в,е - L65

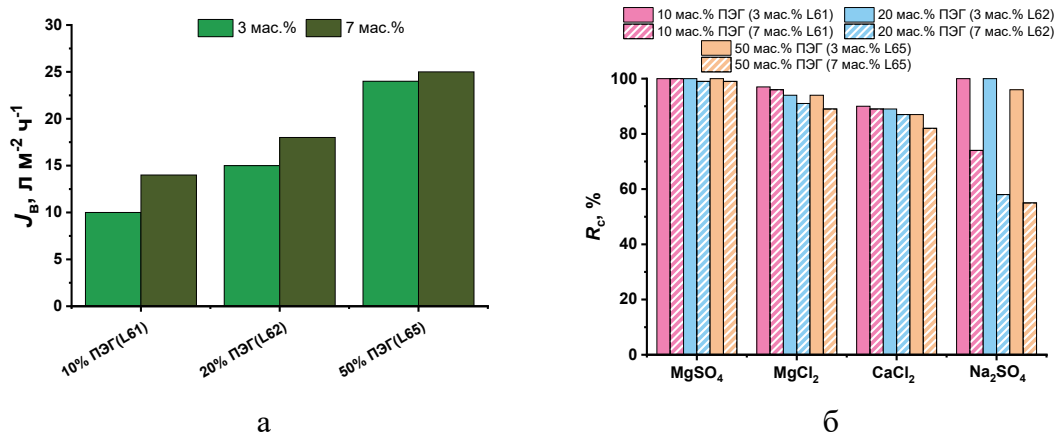


Рисунок 3 – Зависимость удельной производительности по воде (а) и коэффициента задерживания по солям (б) нанофильтрационных мембран ПФС -Pluronic/ПА от содержания ПЭГ -звеньев в триблок-сополимере

Установлено, что для сульфата натрия наблюдается очень сильное снижение коэффициента задерживания с увеличением концентрации блок-сополимера в формовочном растворе.