

Журнал прикладной химии. 2024. Т. 97. Вып. 6

УДК 66.081.63:678.743.22:577.352.2:620.187

ХАРАКТЕРИСТИКИ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ФАЗОВО-ИНВЕРСИОННЫМ МЕТОДОМ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ ПЛОСКОЛИСТОВЫХ МЕМБРАН

© И. Ш. А. Аль-Саммаррайи^{1,2}, А. Н. Горьковенко¹, А. А. Трофимов¹,
Т. М. Сабинова¹, Кусай Ф. Алсалхи²

¹ Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

² Технологический университет,
10066, Ирак, г. Багдад, ул. Алсина, д. 52
E-mail: eman.s.awad@yandex.com

Поступила в Редакцию 14 февраля 2024 г.

После доработки 7 ноября 2024 г.

Принята к публикации 22 ноября 2024 г.

Представлены результаты исследования плосколистовых ультрафильтрационных мембран, полученных инверсией фаз (отливкой на стеклянной подложке) с использованием растворов 13–16 мас% поливинилхлорида в N,N-диметилацетамиде. Показана зависимость структуры, морфологии и эксплуатационных свойств мембран от концентрации отливочных растворов поливинилхлорида. Установлено, что увеличение концентрации поливинилхлорида в отливочном (формовочном) растворе с 14 до 16 мас% приводит к уменьшению проницаемости мембран на 57.7% для дистиллированной воды и в среднем на 68.9% для проб сточной воды исследованных автомоек. Более стабильные результаты очистки проб сточных вод автомоек от основных загрязнителей получены при фильтровании через мембрану, полученную из раствора поливинилхлорида концентрацией 14%.

Ключевые слова: поливинилхлорид; отливка; формование; ультрафильтрационные мембраны; сточные воды; мембранная очистка; загрязнения автотранспортом; автомойки

DOI: 10.31857/S0044461824060033; EDN: CGLFVJ

Непрерывный рост количества автотранспорта приводит к ухудшению экологической обстановки, в том числе из-за увеличения отходов систем очистки автомобильных поверхностей (автомоек) — сброса неполно очищенных сточных вод автомоек в канализационную сеть или непосредственно в водоемы [1]. Сточные воды автомоек, по сути, это промышленные отходы, содержащие растворенные, эмульгированные и взвешенные загрязняющие вещества различной природы, смываемые с корпуса автомобилей, их шин, деталей двигателя и тормозной системы. К загрязняющим веществам сточных вод автомоек относятся масла и смазки (нефтепродукты), тяжелые металлы, твердые взвешенные вещества (грунт), компоненты синтетических моющих средств и др. В связи с этим решение вопросов повышения полноты очистки сточных вод автомоек способствует как снижению

нагрузки на водоочистные сооружения, так и уменьшению транзитного поступления загрязнителей в водоемы [2, 3].

В мировой практике процессы мембранной фильтрации находят все большее распространение для очистки сточных вод различного происхождения, включая сточные воды, образующиеся на автомойках. Мембранная очистка, как правило, используется в качестве заключительной стадии водоочистки, которой предшествуют стадии отстаивания и фильтрования сточных вод автомоек. Основной проблемой для использования мембранных способов в технологии очистки сточных вод является высокая стоимость мембран, являющихся основным расходным материалом на автомойке. В связи с этим выбор типа мембраны должен быть обоснованным и экономически целесообразным, т. е. производиться с учетом раз-

нородности и специфических свойств загрязнителей сточных вод автомоек и способа их утилизации.

Так, пористые мембраны используются в основном в процессах микрофльтрации и ультрафльтрации, что позволяет очищать сточные воды от взвешенных и эмульгированных примесей различной дисперсности, а также от растворенных высокомолекулярных веществ. Мембраны без пор применяются для нанофльтрации и обратноосмотической фльтрации, т. е. для более глубокой очистки сточных вод от растворенных примесей. Из них наибольшее применение в технологии очистки сточных вод автомоек нашли ультрафльтрационные полимерные мембраны. На автомойках, использующих ультрафльтрационные мембраны (имеют отсечение по молекулярной массе 1000–100 000 Да) [4, 5]), достигается качество сточных вод, пригодное для их повторного использования как по остаточному содержанию типовых загрязнителей, так и по бактериальной обсемененности.

Разделяющая способность полимерных ультрафльтрационных мембран, их производительность и стабильность характеристик зависят от технологии и химической природы материала, применяющегося для их изготовления. К основным методам получения пористых полимерных мембран относятся: инверсия фаз (формование из раствора или расплава полимера); выщелачивание наполнителя; травление ядерных треков; вытяжка в активных средах; спекание порошков; нанесение покрытий. Процесс, в котором пористые мембраны для фльтрации жидких сред получают путем перевода полимера из жидкого состояния в твердое в контролируемом режиме, был назван Кестингом фазово-инверсионным.* Концепция инверсии фаз включает ряд следующих методов: испарение растворителя, осаждение с контролируемым испарением, термоосаждение, осаждение под действием паровой фазы и осаждение (коагуляцию) погружением в системе растворитель/нерастворитель.

Для получения пористых мембран фазово-инверсионным способом (мокрого формования) обычно либо используют добавку в раствор полимера порообразователя с последующим его вымыванием (первый способ), либо проводят удаление растворителя из раствора полимера в условиях, препятствующих существенной усадке каркасной структуры полимера вследствие действия капиллярных сил (второй способ).

С учетом потребности в использовании в современных технологиях очистки сточных вод автомоек мембранной фльтрации поиск и разработка новых, экономически оправданных и экологически приемлемых способов изготовления эффективных полимерных ультрафльтрационных мембран относится к числу актуальных направлений исследования.

В процессе литературного поиска выявлен ряд работ по исследованию характеристик ультрафльтрационных мембран, полученных с использованием растворов поливинилхлорида фазово-инверсионным методом. Так, исследование, проведенное авторами [6], было направлено на улучшение характеристик пористых мембран, полученных на основе раствора нестабилизированного поливинилхлорида в диметилформамиде с концентрациями 7, 9 и 11 мас.% [6]. С помощью изображений, полученных методом сканирующей электронной микроскопии, было установлено значимое влияние на структуру мембраны состава парогазовой среды (воздуха и паров растворителя) и времени выдержки в этой среде формирующейся мембраны.

В работе [7] исследовалось влияние модифицирующей добавки поливинилформальдегида, введенной в раствор поливинилхлорида перед отливкой мембраны. Установлено, что ввод данной добавки в отливочный раствор играет роль порообразователя, повышает гидрофильность ультрафльтрационной мембраны и способствует улучшению ее противообратных свойств. Также показано, что поверхностная пористость и средний размер пор получаемой мембраны зависят от количества поливинилформальдегида, добавленного в отливочный раствор.

Таким образом, применение поливинилхлорида (объект исследования), а также сравнительного простого способа получения мембран фазово-инверсионным методом (предмет исследования), выбранных в данной работе для синтеза новых структур мембран, остается актуальным до настоящего времени. Термопластичный полимер поливинилхлорид наряду с коммерческой доступностью и сравнительно низкой стоимостью характеризуется стойкостью к минеральным маслам, щелочам, кислотам, хлору, к ряду растворителей (спирты, углеводороды, включая бензин и керосин), т. е. по свойствам данный полимер можно считать пригодным для изготовления мембран целевого назначения — очистки сточных вод, содержащих нефтепродукты, к числу которых относятся сточные воды автомоек. При этом необходимо отметить, что для решения экологических проблем, обусловленных биоразлагаемостью поливинилхлорида, разработан ряд способов утилизации отработанных материалов и изделий на его основе [8].

* Брок Т. Мембранная фльтрация / Пер. с англ. С. М. Зеньковского под ред. Б. В. Мchedlishvili. М.: Мир, 1987. С. 50.

Так как в результате литературного поиска* не выявлено информации по подбору оптимальной концентрации раствора поливинилхлорида в N,N-диметилацетамиде для получения плосколистных ультрафильтрационных мембран, то данное направление исследований было выбрано для проведения настоящей работы.

Цель работы — оценка влияния концентрации отливочного раствора поливинилхлорида в N,N-диметилацетамиде на структурные, морфологические и эксплуатационные характеристики плосколистных ультрафильтрационных мембран, полученных фазово-инверсионным способом (методом мокрого формования); выбор оптимального состава отливочного раствора для последующих исследований, направленных на получение модифицированных структур мембран.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- изготовление ультрафильтрационных плосколистных мембран (далее мембран) фазово-инверсионным способом с использованием отливочных растворов с различным содержанием поливинилхлорида;

- изучение и анализ основных характеристик полученных мембран;

- экспериментальная оценка эффективности мембран на примере очистки сточных вод автомоек двух городов [г. Екатеринбург (Россия, Свердловская обл.) и г. Эрбиль (Ирак, автономный регион Курдистан)] от основных загрязнителей: нефтепродуктов, твердых взвешенных частиц различной дисперсности, а также от органических примесей, обуславливающих бихроматную окисляемость (ХПК).

Экспериментальная часть

В качестве мембранообразующего полимера использовался поливинилхлорид (торговая марка georgia gulf, Georgia Gulf Co. Ltd) с молекулярной массой $65 \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1}$, плотностью $1380 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$, предварительно высушенный при 70°C в течение 4 ч. В качестве растворителя для получения формовочного (отливочного) раствора поливинилхлорида использовался полярный апротонный растворитель N,N-диметилацетамид (кат. номер 185884-6X500M,

Sigma-Aldrich). Дистиллированную воду получали на аппарате Деионизатор воды УПВД-5-4 (НПФ «Ливам»).

Получение мембран в виде плоских листов (плосколистных) проводили методом мокрого формования на стеклянной подложке (инверсией фаз, индуцированной осадителем (нерастворителем) [9]) с использованием растворов поливинилхлорида в N,N-диметилацетамиде концентрацией 13, 14, 15 и 16 мас%.

Растворение поливинилхлорида в N, N-диметилацетамиде проводили до образования светло-желтого однородного раствора в условиях перемешивания в течение ~ 12 ч при 40°C . Далее полученный раствор выдерживали 15 мин для удаления пузырьков воздуха и проводили его отливку на стеклянную подложку, помещенную на стол моторизованного аппликатора пленки (AFA-IV, Китай). Выравнивали слой отливки на подложке формовочным ножом с зазором 200 мкм и сразу же погружали подложку в коагуляционную ванну с нерастворителем — дистиллированной водой на время, достаточное для замены растворителя нерастворителем, образования (осаждения, коагуляции) мембраны и ее свободного отделения от подложки.

Во избежание влияния случайных факторов на свойства и характеристики мембран уделялось особое внимание соблюдению равных условий на всех стадиях их изготовления. Сформированный лист мембраны помещали в дистиллированную воду на хранение при температуре 25°C и далее в высушенном виде использовали для определения ее структурных и рабочих характеристик.

После оценки проницаемости изготовленных мембран (табл. 1) мембрана, отлитая из раствора поливинилхлорида концентрацией 13 мас%, была исключена из комплекса дальнейших исследований. Ее проницаемость оказалась существенно ниже (на $\sim 30\%$), чем у мембраны, полученной из отливочного раствора с большей концентрацией поливинилхлорида — 14%, тогда как известно, что с уменьшением содержания полимера в отливочном растворе проницаемость мембран должна повышаться за счет увеличения размера их пор и общей пористости [10]. Существует предел концентраций отливочных растворов как в большую, так и в меньшую сторону, когда ультрафильтрационная мембрана не может быть получена. Так, например, при превышении этого предела, обычно сопровождающегося увеличением вязкости раствора полимера, происходит замедление процесса замены растворителя на нерастворитель на поверхности формирующейся мембраны во время инверсии фаз. Это

* Поиск проводили по базе данных полнотекстовых научных журналов и книг из разных областей знаний на английском языке Jstor за период 1996–2024 гг., а также с помощью поисковых систем ScinceDirect, Google Scholar, Research gate. Ключевые слова для поиска: polyvinylchloride, polyvinyl chloride, membranes, ultrafiltration, phase inversion method, casting, flat membranes.

Таблица 1
Характеристики мембран

Содержание поливинилхлорида в отливочном растворе, мас%	Толщина, мкм	Пористость, %	Проницаемость, л·ч ⁻¹ ·м ⁻²	
			дистиллированной воды	пробы сточной воды № 1 (Россия)
13	—	—	134	56
14	54	79	154	108
15	63	75	83	67
16	68	72	65	34

Примечание. «—» — мембрана исключена из комплекса исследований.

приводит к уменьшению размера поверхностных пор и проницаемости [8] настолько, что мембрана становится неработоспособной в режиме ультрафильтрации, ограниченном рабочим давлением. В свою очередь при уменьшении концентрационного предела полимера в отливочном растворе получают мембрану либо с большим размером пор, чем у ультрафильтрационной мембраны, либо с другой структурой и свойствами.

Для получения рабочих характеристик полученных мембран (проницаемости и эффективности очистки сточных вод автомоек) использовали лабораторную установку, принципиальная схема которой представлена на рис. 1.

Объектом исследования были дистиллированная вода и пробы сточных вод двух полуавтоматических моек, находящихся на территории разных государств (табл. 2). Представлялось интересным оценить эф-

фективность изготовленных мембран для очистки сточных вод, полученных на разных территориях, различающихся климатом, а также составом почв, энерготоплив, смазок и синтетических моющих средств. Местонахождение первой автомойки — г. Екатеринбург (Россия) — проба № 1; второй — район г. Эрбиля (Ирак) — проба № 2. Отбор проб сточной воды для проведения экспериментов проводился после удаления из них основного количества взвешенных загрязнителей в очистных сооружениях автомоек: отстойниках и кварцевых фильтрах. Качество проб сточных вод, отобранных в автомойках разных государств, существенно отличается друг от друга только содержанием взвешенных веществ (табл. 2). При выяснении причин такого различия было установлено, что на автомойке № 1 по техническим причинам снижена пропускная способность кварцевого фильтра.

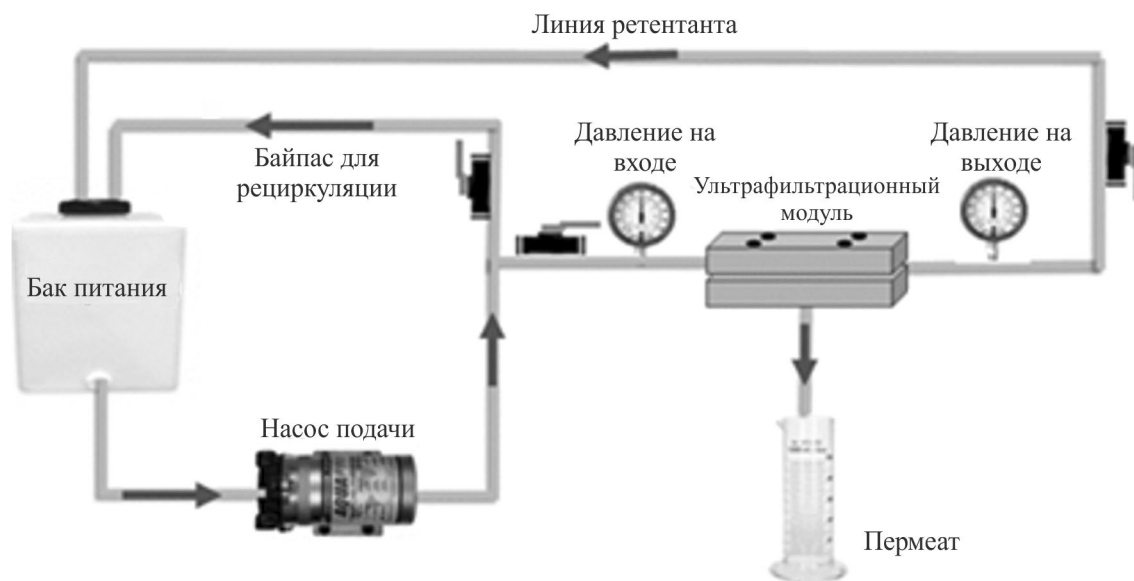


Рис. 1. Принципиальная схема лабораторной ультрафильтрационной установки с модулем плосколистовой мембраны.

Таблица 2
Характеристика проб сточных вод автомоек до подачи в мембраны

Загрязнитель	Размерность	Содержание загрязнителей	
		проба № 1 (Россия)	проба № 2 (Ирак)
Нефтепродукты	мг·л ⁻¹	41	44
Взвешенные вещества	мг·л ⁻¹	750	144
ХПК (бихроматная окисляемость)	мг O ₂ ·л ⁻¹	220	162

Фильтрацию проводили в режиме тангенциальной подачи в мембраны исследуемых вод при трансмембранном давлении 1 бар и температуре 25°C. Эффективная площадь поверхности мембранного модуля, изготовленного для работы с плосколистыми мембранами, составляла 0.001375 м².

Расчет проницаемости (J), характеризующей количество пермеата, произведенного 1 м² эффективной площади поверхности исследуемых мембран в единицу времени (ч), проводили по формуле

$$J = \frac{V}{At}, \quad (1)$$

где J — проницаемость (л·ч⁻¹·м⁻²); V — объем заданной порции получаемого при фильтрации через мембрану пермеата (л); A — эффективная площадь поверхности мембраны (0.001375 м²); t — время, затраченное на накопление заданной порции пермеата (ч).

Очищенную в мембранах сточную воду автомоек анализировали на следующие показатели:

— бихроматную окисляемость (ХПК) — действием сильного окислителя (бихромата калия в серной кислоте) на органические примеси, содержащиеся в пробе сточной воды, в условиях двухчасового кипячения, с использованием в качестве катализатора сульфата серебра и оттитровыванием избытка окислителя раствором соли Мора;*

— содержание нефтепродуктов — гравиметрическим методом, включающим экстракцию нефтепродуктов петролейным эфиром в кислой среде, выпаривание петролейного эфира и взвешивание остатка,**

— содержание взвешенных веществ — гравиметрическим методом, включающим фильтрацию определенного объема пробы сточной воды через

* ПНД Ф 14.1:2.3.100–97. Количественный химический анализ вод. Методика измерений химического потребления кислорода в пробах природных и сточных вод титриметрическим методом.

** ГОСТ Р 57699–2017. Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Определение содержания углеводов гравиметрическим методом анализа.

бумажный фильтр «синяя лента», высушиванием до постоянного веса остатка на фильтре.***

Все анализы проб сточной воды проводили в трех параллелях, за результат брали среднее значение. Оценку удерживания мембраной (R , %) всех указанных загрязнителей (степени очистки сточной воды автомоек) проводили по формуле

$$R, \% = \left[\frac{c_0 - c_p}{c_0} \right] \cdot 100, \quad (2)$$

где c_0 и c_p — концентрации загрязнителей в исходной сточной воде и в пермеате соответственно.

Для изучения топографии поверхности (2D) и шероховатости синтезированных мембран использовали атомно-силовой микроскоп (АСМ) NTEGRA (ООО «НОВА СПб») с размером изображения $\geq (10 \text{ мкм} \times 10 \text{ мкм})$ и разрешением 500 пикселей.

Поверхностную шероховатость (среднеквадратичное отклонение профиля поверхности от базовой поверхности) R_{ms} определяли по результатам измерения высоты выступов и глубины впадин мембран по всем точкам скана поверхности.

Визуализацию поперечного сечения и определение толщины изготовленных плосколистных мембран проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) TESCAN VEGA (TESCAN ORSAY HOLDING). Поперечные срезы для СЭМ-теста готовили путем сколов мембран, предварительно охлажденных жидким азотом до температуры -196°C .

Среднее значение массы, использованное в расчете плотности мембраны, получали путем взвешивания трех небольших участков (площадью $1 \times 2 \text{ см}^2$) отрезанных от разных мест сухих мембран. Для определения толщины мембран использовали толщиномер покрытий (NOVOTEST ТП-1, Novotest). С его помощью проводили 5 измерений в различных точках

*** ПНД Ф 14.1:2.3.110–97. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации взвешенных веществ в пробах природных и сточных вод гравиметрическим методом.

мембраны и затем рассчитывали среднее значение измерений.

Пористость мембраны (ε , %) рассчитывали по формуле

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{\rho_m}{\rho_p}\right) \cdot 100, \quad (3)$$

где ρ_p — плотность полимера ($1380 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$), ρ_m — плотность мембраны ($\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$), которую определяли по формуле

$$\rho_m = \frac{m}{lbh}, \quad (4)$$

(m — масса синтезированной мембраны, г; l , b и h — длина, ширина и толщина мембраны соответственно, м).

Определение среднего радиуса пор (r_m) проводили по формуле Герута–Элфорда–Ферри

$$r_m = \frac{\sqrt{(2.9 - 1.75\varepsilon)8\eta l Q}}{\varepsilon \Delta P}, \quad (5)$$

где η — вязкость воды при 25°C ($8.9 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}$), Q — объем пермеата ($\text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$), P — давление 100 кПа , l — толщина мембраны (см), A — общая площадь пор в мембране (см^2).

Обсуждение результатов

Двухслойная структура поперечного сечения (срез) изготовленных мембран различается размером и видом как пальцеобразных макропустот (пористой подложки), так и толщиной поверхностного слоя (рис. 2). Мембрана, отлитая из раствора с концентрацией поливинилхлорида $14 \text{ мас}\%$, имеет макропустоты небольшого размера (рис. 2, а), тогда как макропустоты двух других мембран (рис. 2, б, в) имеют как больший размер, так и более выраженный наклон.

Образование макропустот считается следствием процессов фазового разделения в системе растворитель/нерастворитель (жидкость–жидкость), в которых также участвуют зародыши обедненной полимером фазы.* Образование наклонной пальцеобразной структуры мембран объясняется продвижением нерастворителя вдоль поверхности полимерной пленки (формирующейся мембраны), что приводит к наклону макропустот в направлении его продвижения. Полученные результаты исследования структуры мембран согласуются с литературными данными [11–13].

При вступлении зарождающейся полимерной мембраны в контакт с нерастворителем происходит быстрая коагуляция полимера и его отверждение, что приводит к появлению в структуре образовавшейся мембраны макропустот. Рост пустот в формирующейся мембране происходит за счет диффузионного потока растворителя, окружающего полимер, в нерастворитель и продолжается до тех пор, пока концентрация раствора полимера на границе раздела фаз (нерастворитель/раствор полимера) не становится достаточной для его отверждения. Количество образующихся макропустот зависит от концентрации отливочного раствора полимера. При ее снижении число макропустот в мембране увеличивается, так как облегчается диффузия нерастворителя через полимерную пленку [14].

Основным фактором, влияющим на появление макропустот в мембране, является природа пары растворитель/нерастворитель. Если эти жидкости, как в нашем случае N,N-диметилацетамид и вода, проявляют друг к другу сильное взаимное сродство, то это приводит к практически мгновенному фазовому разделению, способствующему образованию макропустот, т. е. время фазового разделения лимитирует наличие или отсутствие макропустот в мембране. Однако увеличение размера макропустот, происходящее по мере повышения концентрации поливинилхлорида в отливочном растворе, не означает, что происходит и увеличение их общего объема в структуре мембраны.

К числу важных качественных характеристик мембран относится поверхностная шероховатость, от которой зависит их противообрастающая способность. Мембраны с более гладкой поверхностью обладают большей устойчивостью к загрязнению [15]. Наблюдаемые на рис. 3 темные области поверхности мембран представляют собой впадины, а светлые области — выступы (пики).

Из полученных результатов определения поверхностной шероховатости мембран 7.88 , 6.30 и 4.89 нм , отлитых из растворов с концентрацией поливинилхлорида 14 , 15 и $16 \text{ мас}\%$ соответственно, следует, что увеличение концентрации раствора полимера приводит к уменьшению шероховатости (зернистости) поверхности мембран. Авторы [11] объясняют такую зависимость снижением скорости обмена между растворителем и нерастворителем во время инверсии фаз.

С увеличением концентрации поливинилхлорида в отливочном растворе общая пористость синтезируемых мембран уменьшается, а их толщина увеличивается (табл. 1). Аналогичная зависимость была

* Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999. С. 53.

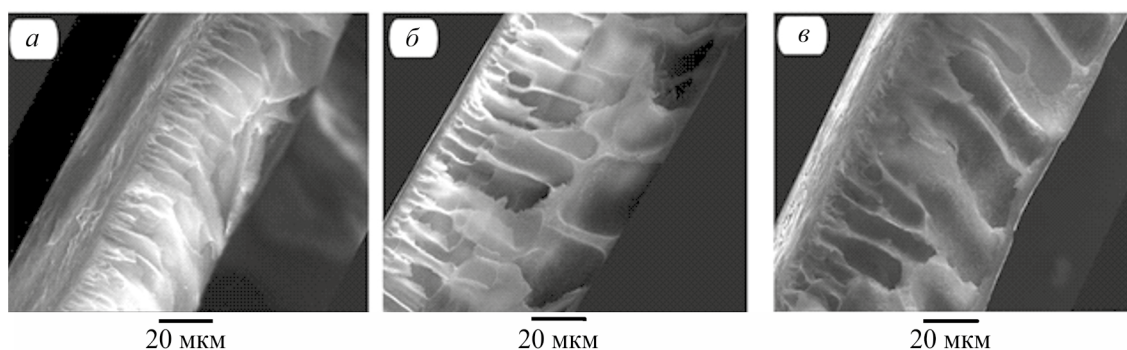


Рис. 2. Изображения поперечного сечения мембран, изготовленных из растворов поливинилхлорида концентрацией 14 (а), 15 (б) и 16 мас% (в), полученные методом сканирующей электронной микроскопии.

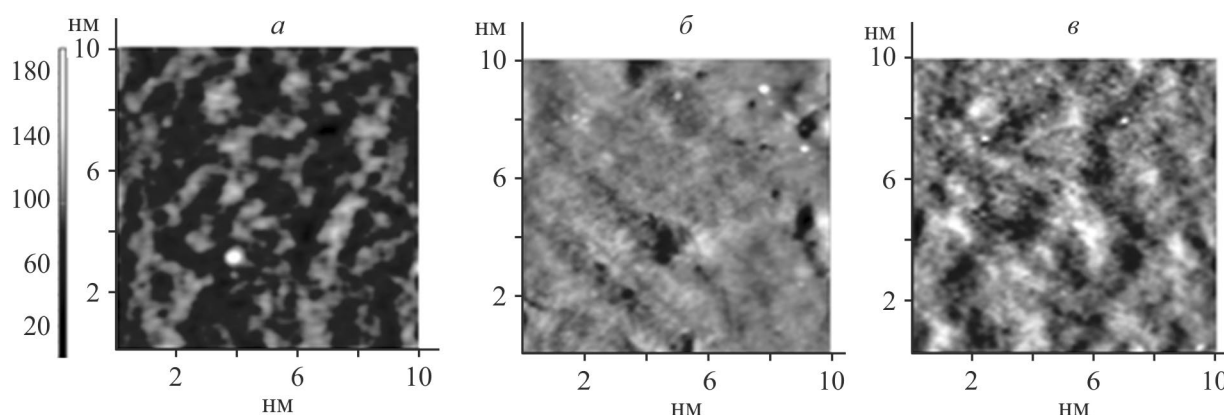


Рис. 3. Изображения поверхности мембран, изготовленных из растворов поливинилхлорида концентрацией 14 (а), 15 (б) и 16 мас% (в), полученные методом атомно-силовой микроскопии.

установлена авторами работы [15] при варьировании концентраций полиэтилена низкой плотности в отливочном растворе мембран от 8 до 16 мас%. Они объяснили эту зависимость уменьшением скорости коагуляции при увеличении концентрации раствора полимера. Такие же результаты были получены и авторами работы [16]. Они связали уменьшение пористости мембраны с ростом вязкости отливочного раствора полимера (поливинилиденфторида), приводящим к снижению скорости коагуляции полимера, увеличивающей сопротивление массопереносу между растворителем и нерастворителем.

Увеличение дозы поливинилхлорида в отливочном растворе с 14 до 16 мас% приводит к снижению проницаемости изготовленных мембран при фильтровании через них как дистиллированной воды (на 68.9%), так и сточной воды автомойки (на 57.7%). Полученная зависимость может быть объяснена уменьшением пористости и размера пор мембран, полученных при более высоких концентрациях отливочного раствора поливинилхлорида. [Средний размер пор мембран, изготовленных из растворов поливинилхлорида в N,N-диметилацетамиде концен-

трацией 14, 15 и 16 мас%, определенный по формуле (5), составил 58.10, 48.28 и 46.42 нм соответственно.] Результаты исследования проницаемости мембран соответствуют литературным данным: с увеличением концентрации отливочного раствора полимера проницаемость получаемых мембран снижается [16].

Из результатов анализа проб сточных вод автомоек № 1 и 2 (табл. 3), очищенных фильтрованием через изготовленные мембраны, следует, что увеличение концентрации поливинилхлорида в отливочном растворе мембран с 14 до 16 мас% приводит к повышению степени очистки обеих проб сточных вод от всех загрязнителей, т. е. уменьшение пористости, размера пор и общего объема макропустот в мембранах (табл. 1) способствует повышению степени очистки сточных вод автомоек от взвешенных твердых и эмульгированных веществ (нефтепродуктов). Однако при этом более чем в 3 раза снижается проницаемость — удельная производительность мембран по пермеату, являющаяся одной из самых важных характеристик мембран.

Различие в степени очистки проб сточных вод от взвешенных веществ объясняется более высоким

Таблица 3
Результаты мембранной очистки сточных вод автомоек

Содержание поливинилхлорида в отливочном растворе, мас%	Степень очистки проб* сточных вод, %					
	от нефтепродуктов		от взвешенных веществ		от примесей, обуславливающих ХПК (бихроматную окисляемость)	
	проба № 1	проба № 2	проба № 1	проба № 2	проба № 1	проба № 2
14	53.6	44.2	39.3	89.0	31.8	54
15	60.2	55.4	46.4	93.0	45.5	62
16	75.1	64.3	64.3	94.0	63.6	65

* Проба № 1 — Екатеринбург (Россия), проба № 2 — Эрбиль (Ирак).

содержанием в пробе № 1 тонкодисперсных частиц коллоидного размера (отмечено визуально), которые не задерживались порами мембран.

Существенное снижение бихроматной окисляемости (ХПК) обеих проб сточных вод можно объяснить тем, что содержащиеся в них растворенные органические вещества в основном являются компонентами синтетических моющих средств, обладающими высокой адгезионной способностью. Прилипая к поверхности взвешенных твердых частиц, они увеличивают их размер, что способствует повышению степени очистки сточной воды от обоих загрязнителей. Результаты оценки степени очистки исследованных проб сточных вод от взвешенных веществ коррелируют с результатами оценки их ХПК.

Таким образом, мембраны, полученные из раствора поливинилхлорида в N,N-диметилацетамиде концентрацией 14, 15 и 16%, обеспечивают только частичную очистку сточных вод автомоек от основных загрязнителей. В связи с этим продолжение исследования было направлено на улучшение эксплуатационных характеристик мембран с использованием модифицирующих добавок в отливочный раствор.

Применение растворов с различными концентрациями поливинилхлорида при изготовлении ультрафильтрационных мембран фазово-инверсионным способом оказывает значительное влияние на их структурные и рабочие характеристики. Повышение концентрации раствора поливинилхлорида в отливочных растворах мембран с 14 до 16 мас% приводит к увеличению толщины мембран и размера пальцеобразных структур макропустот при снижении их общего объема в мембранах; к уменьшению пористости, размера пор и шероховатости мембран. Полученные результаты согласуются с литературными данными, полученными при исследовании структурных характеристик мембран, изготовленных на основе других полимеров.

Влияние концентрации отливочных растворов поливинилхлорида в большей степени сказалось на проницаемости мембран, одной из важнейших рабочих характеристик, имеющих обратную зависимость с эффективностью мембран. Снижение проницаемости в ~2–3 раза, происходящее с увеличением концентрации отливочного раствора, исключает практическое применение мембран, полученных из раствора поливинилхлорида концентрацией 15 и 16 мас%, т. е. в данном исследовании фактором, лимитирующим выбор оптимальной мембраны и концентрации отливочного раствора для ее получения, является проницаемость, а не более высокая степень очистки сточных вод автомойки.

Выводы

Концентрация отливочных растворов поливинилхлорида, используемая для изготовления мембран фазово-инверсионным способом, оказывает существенное влияние на морфологические, структурные и эксплуатационные характеристики мембран. Увеличение концентрации отливочных растворов поливинилхлорида, сопровождающееся уменьшением размера пор и пористости мембран наряду с увеличением их толщины, приводит к повышению их эффективности по очистке сточных вод автомоек от основных загрязнителей на 17–33% при снижении проницаемости мембран в 2–3 раза. Такое соотношение проницаемости и эффективности мембран позволяет остановиться на выборе для практического применения мембраны, полученной на основе более низкой концентрации отливочного раствора поливинилхлорида.

Таким образом, с учетом полученных результатов для продолжения исследований, направленных на модификацию структуры мембран, в качестве оптимальной концентрации раствора поливинилхлорида

в N,N-диметилацетамиде из трех исследованных вариантов выбрана концентрация 14 мас%, при использовании которой получена мембрана с наибольшей проницаемостью.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

И. Ш. А. Аль-Саммаррайи — изготовление мембран, определение проницаемости и качественных показателей исходной воды и пермеата: ХПК, содержания нефтепродуктов и взвешенных веществ; А. Н. Горьковенко — получение, интерпретация и описание изображений поперечного сечения мембран, полученных методом сканирующей электронной микроскопии; А. А. Трофимов — получение, интерпретация и описание изображений мембран, полученных методом атомно-силовой микроскопии, определение толщины мембран; Т. М. Сабирова — постановка цели и задач экспериментальных исследований, методология исследований; Кусай Ф. Алсалхи — анализ результатов исследования, сопоставление результатов с известными данными, подбор методик определения пористости и размера пор мембран.

Информация об авторах

Аль-Саммаррайи Иман Шакир Авад
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6961-8587>
Горьковенко Александр Николаевич, к.ф.-м.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8758-9046>
Трофимов Алексей Алексеевич
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1920-5869>
Сабирова Тамара Михайловна, д.т.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5449-9909>
Алсалхи Кусай Ф., д.т.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0495-1300>

Список литературы

- [1] Awad E. S., Sabirova T. M., Tretyakova N. A., Alsathy Q. F., Figoli A., Salih I. K. A. Mini-review of enhancing ultrafiltration membranes (uf) for wastewater treatment: Performance and stability // ChemEngineering. 2021. V. 5. N 34. P. 2–27. <https://doi.org/10.3390/chemengineering5030034>
- [2] Hashim N. H., Zayadi N. Pollutants characterization of car wash wastewater // MATEC Web of Conferences, 47 05008 (2016). EDP Sciences 2016. <https://doi.org/10.1051/mateconf/20164705008>
- [3] Al-Gheethi A. A., Mohamed R., Rahman M. A., Johari M. R., Kassim A. H. M. Treatment of wastewater from car washes using natural coagulation and filtration system. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2016. V. 136. Soft Soil Engineering Int. Conf. 2015 (SEIC2015). 27–29 October 2015, Langkawi, Malaysia. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/136/1/012046>
- [4] Даутова С. Н. Очистка сточных вод автомойки с обратным водоснабжением // Вестн. магистратуры. 2013. № 5. С. 24–25.
- [5] Алыков Н. М., Павлова А. В., Нгуэн К. З., Абуова Г. Б. Сорбционное удаление из воды ионов тяжелых металлов // Безопасность жизнедеятельности. 2010. № 4. С. 17–20. <https://www.elibrary.ru/lmcgkd>
- [6] Лим Л. А., Еремеева А. А., Сайдакова К. В., Козлов А. Г., Заболотная А. М. Пористые мембраны на основе поливинилхлорида: получение методом инверсии фаз и свойства // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2023 Т. 66. № 8. С. 77–84. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20236608.6762> <https://www.elibrary.ru/mrffef>
- [7] Fan X., Su Y., Zhao X., Li Y., Zhang R., Zhao J., Jiang Z., Zhu J., Ma Y., Liu Y. Fabrication of polyvinyl chloride ultrafiltration membranes with stable antifouling property by exploring the pore formation and surface modification capabilities of polyvinyl formal // J. Memb. Sci. 2014. V. 464. P. 100–109. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.04.005>
- [8] Gayatri R., Fikal A. N. S., Yuliwati E., Hossain M. S., Jaafar J., Zulkifli M., Taweepreda W., Yahaya A. Preparation and characterization of PVDF–TiO₂ mixed-matrix membrane with PVP and PEG as pore-rejection // Nanomaterials. 2023. V. 13. ID 1023. <https://doi.org/10.3390/nano13061023>
- [9] Авад Иман Ш., Сабирова Т. М., Альсалхи К. Ф., Третьякова Н. А. Экспериментальная оценка ультрафильтрационных плосколистных мембран на основе ПВХ для очистки сточных вод автомоек // Мат. конф. Современные тенденции развития химической технологии, пром. экологии и экологич. безопасности. Санкт-Петербург, 07–08 апреля 2022 г. С. 10–13. <https://www.elibrary.ru/srzvbp>
- [10] Lu K.-J., Zuo J., Chung T. S. Novel PVDF membranes comprising n-butylamine functionalized graphene oxide for direct contact membrane distillation // J. Memb. Sci. 2017. V. 539. P. 34–42. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.05.064>
- [11] Akbari A., Hamadian M., Jabbari V., Yunessnia Lehi A., Bojaran M. Influence of PVDF concentration on the morphology, surface roughness, crystalline

- structure, and filtration separation properties of semicrystalline phase inversion polymeric membranes // *Desalin. Water Treat.* 2012. V. 46. P. 96–106.
<https://doi.org/10.1080/19443994.2012.677524>
- [12] *Vandezande P., Gevers L. E. M., Vankelecom I. F. J.* Solvent resistant nanofiltration: Separating on a molecular level // *Chem. Soc. Rev.* 2008. V. 37. P. 365–405. <https://doi.org/10.1039/b610848m>
- [13] *Alsahy Q., Algebory S., Alwan G. M., Simone S., Figoli A., Drioli E.* Hollow fiber ultrafiltration membranes from poly(vinyl chloride): Preparation, morphologies, and properties // *Sep. Sci. Technol.* 2011. V. 46. P. 2199–2210.
<https://doi.org/10.1080/01496395.2011.594845>
- [14] *Sadiq A. J., Awad E. S., Shabeeb K. M., Khalil B. I., Al-Jubouri S. M., Sabirova T. M., Tretyakova N. A.* Comparative study of embedded functionalised MWCNTs and GO in ultrafiltration (UF) PVC membrane: Interaction mechanisms and performance // *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 2020. P. 415–436.
<https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1858073>
- [15] *Ajari H., Zrelli A., Chaouachi B., Pontié M.* Preparation and characterization of hydrophobic flat sheet membranes based on a recycled polymer // *Int. Polym. Process.* 2019 V. 34. P. 376–382.
<https://doi.org/10.3139/217.3717>
- [16] *Ahmad A. L., Ideris N., Ooi B. S., Low S. C., Ismail A.* Influence of polymer concentration on PVDF membrane fabrication for immunoassay analysis // *J. Appl. Sci.* 2014. V. 14. P. 1299–1303.
<https://scialert.net/abstract/?doi=jas.2014.1299.1303>
-