

Разделение водонефтяных эмульсий на поверхностно-модифицированных капиллярных ультрафильтрационных мембранах

Александр Сергеевич Ильиных, Евгений Васильевич Мигалатий,

Александр Валерьевич Корнеев

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (УрФУ);

г. Екатеринбург, Россия

АННОТАЦИЯ

Введение. Накопление нефтесодержащих сточных вод в окружающей среде становится все более серьезной угрозой экосистеме и здоровью человека. Исследовали модификацию ультрафильтрационной PVDF мембраны с целью создания гидрофильного слоя на ее поверхности, повышения производительности и увеличения противообрастающих свойств при очистке водонефтяных эмульсий.

Материалы и методы. Использовались полволоконные капиллярные мембраны PVDF с порами диаметром 0,1 мкм. Мембраны были подвергнуты двухступенчатой модификации, которая включала обработку таниновой кислотой и последующее окисление перманганатом калия в различных буферных растворах. Для создания модельных водонефтяных эмульсий применялись масло моторное, керосин, дистиллированная вода и додецилсульфат натрия. Все эксперименты по разделению водонефтяных эмульсий проводили при поддержании постоянного давления фильтрации 1 бар на приготовленной фильтровальной ячейке в тупиковом режиме. Приготовленные модельные растворы выполнены с применением додецилсульфата натрия и содержали загрязняющие вещества — моторное масло или керосин. Фильтрат после мембраны отбирали для определения проницаемости и эффективности разделения растворов. Модификация поверхности оказала положительное влияние на эффективность задержания нефтепродуктов. При разделении эмульсии моторного масла эффективность достигала 99 %, содержание нефтепродуктов во всех пробах фильтрата было ниже 0,4 мг/л. В случае с разделением эмульсии керосина наблюдали незначительное снижение эффективности очистки до 95 %, содержание нефтепродуктов — ниже 1,15 мг/л.

Результаты. Полученные результаты показали значительное увеличение производительности и эффективности разделения. Удельная производительность мембраны увеличилась до 143 % при разделении моторного масла и до 67 % при разделении керосина.

Выводы. Модифицированные мембраны продемонстрировали высокую эффективность удаления нефтепродуктов, до 99 % для моторного масла и до 98 % для керосина, также обладали высокой степенью восстановления потока (FRR) до 91 %. Данные результаты могут быть перспективными для масштабирования.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: ультрафильтрация, ультрафильтрационные капиллярные мембраны, модификация поверхности, гидрофилизация, разделение водонефтяных эмульсий, нефтесодержащие сточные воды, очистка сточных вод

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Ильиных А.С., Мигалатий Е.В., Корнеев А.В. Разделение водонефтяных эмульсий на поверхностно-модифицированных капиллярных ультрафильтрационных мембранах // Вестник МГСУ. 2024. Т. 19. Вып. 8. С. 1356–1364. DOI: 10.22227/1997-0935.2024.8.1356-1364

Автор, ответственный за переписку: Александр Сергеевич Ильиных, as_ilinykh@mail.ru.

Oil-water emulsion separation on surface-modified capillary ultrafiltration membranes

Alexander S. Ilyinykh, Evgeny V. Migalatiy, Alexander V. Korneev

Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin (UrFU);

Ekaterinburg, Russian Federation

ABSTRACT

Introduction. The accumulation of oily wastewater in the environment is becoming an increasing threat to the ecosystem and human health. The modification of ultrafiltration PVDF membrane was investigated in order to create a hydrophilic layer on its surface, to improve performance and increase antifouling properties in the purification of oil-water emulsions.

Materials and methods. PVDF hollow-fibre capillary membranes with 0.1 μm diameter pores were used. The membranes were subjected to two-step modification, which included treatment with tannic acid and subsequent oxidation with potassium permanganate in various buffer solutions. Motor oil, kerosene, distilled water and sodium dodecyl sulfate were used

to create model water-in-oil emulsions. All oil-water emulsion separation experiments were performed while maintaining a constant filtration pressure of 1 bar on a prepared filter cell, in dead-end mode. The prepared model solutions were made with sodium dodecyl sulfate and contained the pollutant motor oil or kerosene. The filtrate after the membrane was sampled to determine the permeability and separation efficiency of the solutions. Surface modification had a positive effect on the retention efficiency of petroleum products. In the case of motor oil emulsion separation, the efficiency reached 99 %, and the content of oil products in all filtrate samples was below 0.4 mg/l. In the case of separation of kerosene emulsion there was observed a slight decrease in the efficiency of purification up to 95 %, the content of oil products was below 1.15 mg/l.

Results. The results obtained showed a significant increase in throughput and separation efficiency. The specific membrane performance increased up to 143 % for motor oil separation and up to 67 % for kerosene separation.

Conclusions. The modified membranes showed high petroleum product removal efficiency, up to 99 % for motor oil and up to 98 % for kerosene, also had high flux recovery rate (FRR) up to 91 %. The results obtained may be promising for scaling up.

KEYWORDS: ultrafiltration, ultrafiltration capillary membranes, surface modification, hydrophilization, separation of oil-water emulsions, oily wastewater, wastewater treatment

FOR CITATION: Ilyinykh A.S., Migalatiy E.V., Korneev A.V. Oil-water emulsion separation on surface-modified capillary ultrafiltration membranes. *Vestnik MGSU* [Monthly Journal on Construction and Architecture]. 2024; 19(8):1356-1364. DOI: 10.22227/1997-0935.2024.8.1356-1364 (rus.).

Corresponding author: Alexander S. Ilyinykh, as_ilyinykh@mail.ru.

ВВЕДЕНИЕ

С развитием промышленности нефтесодержащие стоки продолжают накапливаться в поверхностных источниках и представляют все большую опасность для экосистемы и здоровья человека. Основным источником образования нефтесодержащих сточных вод (СВ) прежде всего является антропогенный фактор: промышленные сбросы, разливы нефти и другая деятельность человека. В связи с этим важна разработка технологий по удалению нефтепродуктов из воды для восстановления и рекультивации водных объектов. Традиционные методы очистки, такие как флотация [1], гравитационное отстаивание, адсорбция [2] и центрифугирование [3], могут обладать следующими недостатками: низкой эффективностью, высокими энергопотреблением или эксплуатационными затратами. Более того, вышеперечисленные методы обычно не обеспечивают надлежащее качество очистки СВ от эмульгированных нефтепродуктов из-за высокой стабильности эмульсии и сравнительно небольшого размера капель (0,1–10 мкм) [4]. Таким образом, разработка высокоэффективных и недорогих технологий разделения водонефтяных эмульсий остается актуальной задачей.

В последние годы мембранная технология была отмечена как одна из наиболее перспективных технологий разделения [5–8] благодаря ее преимуществам, таким как высокая эффективность, низкое энергопотребление, возможность масштабирования и низкие эксплуатационные расходы. Мембранная технология может быть применена для очистки различных водонефтяных эмульсий.

Несмотря на описанные выше преимущества, технология мембранного разделения обладает существенным недостатком — образованием необратимого загрязнения мембран, которое возникает в процессе фильтрации из-за взаимодействия между загрязняющими веществами и гидрофобным материалом мембраны. Загрязнение приводит к нежелательному снижению потока и сокращению срока

службы мембраны [9–11]. Когда речь идет о разделении водонефтяных эмульсий, капли нефтепродуктов имеют тенденцию к адгезии, деформации и распределению на поверхности мембраны [12], что приводит к закупориванию пор и резкому снижению проницаемости мембраны. Поэтому важно создать мембраны с противообрастающими свойствами для возможности длительного использования. За последние десятилетия во многих исследованиях показано, что повышение гидрофильности и подводной олеофобности мембран является эффективным методом достижения этой цели [13, 14]. К настоящему времени подготовлено большое количество гидрофильных мембран с помощью различных методов, включающих нанесение поверхностного покрытия [15], прививку (in situ) на поверхность [16], физическое смешивание [17], сегрегацию поверхности [18–20] и биоадгезию поверхности [21].

Среди указанных методов поверхностная биоадгезия выделяется как конкурентоспособная стратегия благодаря своей простоте, универсальности, низкой токсичности и высокой надежности [22]. В качестве наиболее часто используемого биоадгезивного вещества используется допамин (дигидроксифенилэтиламин $C_8H_{11}NO_2$). Допамин демонстрирует высокую адгезию к широкому ряду материалов через окислительную полимеризацию в щелочных растворах [23], широко применяется для защиты поверхности от обрастания. Кроме того, окисленный допамин способен вступать в реакцию с функциональными молекулами, содержащими аминные или тиоловые группы, по реакции Михаэля или реакции Шиффа [24], и служит универсальной платформой для дальнейшего повышения гидрофильности поверхности мембран.

В своей работе Ли и соавт. [25] модифицировали гидрофобные мембраны PVDF в гидрофильные путем поверхностного покрытия допамином (дигидроксифенилэтиламин $C_8H_{11}NO_2$) и полиэтиленгликолем ($[-CH_2CH_2NH-]_n$). Группа исследователей Чена [26]

разработала PVDF мембрану с противообрастающими свойствами для разделения водонефтяных эмульсий путем нанесения полидопамина на поверхность мембраны. Тем не менее высокая стоимость допамина и нежелательный темный цвет, а также низкая однородность образующихся покрытий ограничивают его широкомасштабное использование [27–31].

Дубильная кислота — вид растительного полифенола, который может образовывать равномерное покрытие на различных подложках, рассматривается как биоклей нового поколения, обладающий рядом преимуществ: низкой стоимостью, не токсичностью, простотой хранения [4, 32]. Ченг и соавт. [33] сообщили о создании гидрофильной мембраны PVDF, полученной путем быстрого осаждения танина (далее — ТК) на поверхность мембраны с последующим погружением в раствор NaIO_4 . Являясь мощным окислителем, NaIO_4 может способствовать окислению катехоловых групп (1,2-Дигидроксибензол, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$) и привести к образованию гидрофильных карбоксильных групп ($-\text{COOH}$), образующихся на поверхности в кислых растворах ($\text{pH} = 5$) [34]. Несмотря на то что гидрофильность мембраны была хорошо улучшена в вышеуказанном двухэтапном процессе, поток фильтрата при разделении водонефтяных эмульсий оставался на невысоком уровне.

До настоящего времени мембрана, покрытая ТК, окисленная KMnO_4 , не изучалась для разделения водонефтяных эмульсий. В данном исследовании в качестве подложки выбрана ультрафильтрационная капиллярная мембрана PVDF благодаря ее высокой механической прочности, термической стабильности и химической стойкости. Модифицировали мембрану путем погружения в растворы ТК и KMnO_4 . Мембраны PVDF с нанесенным покрытием ТК были подготовлены для изучения влияния количества KMnO_4 на осаждение ТК. Провели двухэтапную модификацию мембраны PVDF с осаждением ТК и последующим окислением KMnO_4 , чтобы исследовать влияние количества KMnO_4 на производительность мембраны, противообрастающие свойства, а также эффективность очистки. Оптимизировали количество используемого KMnO_4 при установленном времени осаждения и дозе ТК.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Ультрафильтрационные мембраны из PVDF (UF, средний диаметр пор 0,1 мкм) приобретены у Hinada Water Treatment Tech Co., LTD (Китай). Экспериментальные мембраны площадью 53 см² изготовлены самостоятельно с использованием волокон ультрафильтрационных мембран Hinada. Применяли таниновую кислоту ($\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$ танин CAS 1401-55-4); перманганат калия (далее — KMnO_4); ацетатный буферный раствор $\text{pH} = 5,5$, приготовленный самостоятельно; буферный раствор тетраборат натрия 10-водный ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) $\text{pH} = 9,2$

(ТУ 2642-004-033813273–2006, соответствует ГОСТ 4199–76); додецилсульфат натрия (SDS) компании Sigma-Aldrich Inc.; масло моторное (LUKOIL LUXE CN/CF 5W-40); керосин (ООО «Химпродукт-Балаша»). Во всех экспериментах использовали дистиллированную воду. Все химические вещества использовали в полученном виде без дополнительной очистки. Содержание нефтепродуктов определяли в соответствии с ПНД Ф 14.1:2:4.5–95.

Подготовка и модификация PVDF мембран. Подготовленные мембраны PVDF вымачивались в дистиллированной воде для тщательного вымывания из пор остатков консервационных растворов. Для выполнения двухступенчатой модификации подготовленные мембраны погружались сначала в щелочной буферный раствор с заданным содержанием ТК на установленное время, а затем переносились в кислый буферный раствор с различным содержанием окислителя KMnO_4 (перманганата калия). Полученные мембраны были обозначены МХ, где Х означало концентрацию KMnO_4 (0,Х г), приготовленного в растворе для погружения. Не модифицированный образец мембран был назван М0. Время контакта мембраны с танином в щелочной среде составляло 1 ч. Все эксперименты проводились при комнатной температуре.

Проведение фильтрации. Эксперименты по разделению водонефтяных эмульсий выполняли при поддержании постоянного давления фильтрации 1 бар на приготовленной фильтровальной ячейке в тупиковом режиме. Эффективная площадь фильтрации исследуемых мембран из PVDF составила 53 см². В качестве образцов загрязнителя для создания эмульсий в эксперименте использовали моторное масло и керосин. Додецилсульфат натрия (SDS) применяли в качестве эмульгатора. Приготовление эмульсии, стабилизированной поверхностно-активными веществами (SDS), производили путем перемешивания смеси загрязнителя и воды с помощью электрической мешкалки (IKA RW 11B), работающей при 2000 об/мин в течение 10 мин. Приготовление модельных растворов выполняли с содержанием загрязняющего вещества в количестве 1 г/л (моторное масло, керосин) и стабилизатора в количестве 0,1 г (SDS).

Для каждого эксперимента по разделению модельный раствор заливали в резервуар исходной воды, подготовленную ультрафильтрационную мембрану помещали в установку, запускали насос подачи исходного стока для создания и поддержания заданного давления. Фильтрат после мембраны отбирали для определения проницаемости и эффективности разделения.

Эффективность разделения. Тестирование каждой мембраны проводили в течение 5 циклов фильтрации/промывки, для восстановления фильтрационных характеристик мембран осуществляли обратные промывки фильтрованной водой.

Величины содержания нефтепродуктов получены из результатов одного измерения для каждого образца. Поток фильтрата J , эффективность удаления R и коэффициент восстановления потока (Flux recovery ratio, FRR) рассчитывали по следующим формулам.

Поток фильтрата:

$$J = \frac{V}{\Delta t \cdot A \cdot P}, \text{ л}/(\text{ч} \cdot \text{м}^2),$$

где V — объем исходного раствора, л; Δt — время фильтрации, ч; A — площадь поверхности мембраны, м²; P — давление фильтрации, бар.

Эффективность удаления:

$$R(\%) = \left(1 - \frac{C_2}{C_1}\right) \cdot 100 \%,$$

где C_1 — содержание нефтепродуктов в исходной пробе, мг/л; C_2 — содержание масла в фильтрате, мг/л.

Коэффициент восстановления потока:

$$\text{FRR}(\%) = \frac{J_2}{J_1}, \text{ л}/(\text{ч} \cdot \text{м}^2),$$

где J_1 — средняя величина потока фильтрата после первого цикла фильтрации, л/(ч·м²·бар); J_2 — средняя величина потока фильтрата после заключительного цикла фильтрации л/(ч·м²·бар).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Влияние KMnO₄ на окисление ТК. Многочисленные исследования показали, что применение определенного окислителя может ускорить осаждение полифенольных соединений на поверхности мембраны за счет быстрого окисления катехола (1,2-Дигидроксибензол, C₆H₄(OH)₂) в хиноновые группы (1,4-Бензохинон, C₆H₄O₂). Катехоловая группа образована бензольным кольцом с двумя гидроксильными группами (–C–OH) в 3 и 4 положениях, часто встречается в различных природных источниках, таких как фрукты, овощи и кофе. Хиноны имеют циклическую структуру, состоящую из бензольного кольца с двумя карбонильными группами (–C=O) в разных положениях. Хиноны обычно обладают желтым или оранжевым цветом и часто участвуют в различных биологических процессах.

Влияние времени нанесения покрытия на изменение удельной производительности мембран в работе не рассматривали. Величина времени была принята на основании обзора аналогичных исследований и составила 1 ч. В рассмотренных работах показано, что при фиксированной концентрации окислителя проницаемость мембраны значительно увеличивается с ростом времени нанесения покрытия и достигает плато через 1 ч.

Определение удельной производительности. Проведение модификации оказывает влияние на структуру поверхностного слоя. Об изменении поверхност-

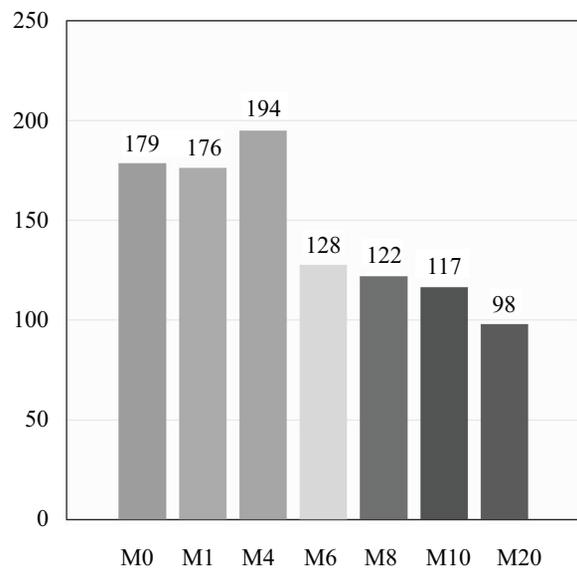


Рис. 1. Средний сьем с поверхности мембраны (л/(ч·м²·бар)) при фильтрации дистиллированной воды

Fig. 1. Permeability (LMH/bar) for distilled water filtration

ной пористости свидетельствуют данные по удельной производительности образцов рассматриваемых мембран. В работе оценивали влияние дозы окислителя KMnO₄ при проведении модификации мембраны на удельную производительность (рис. 1).

При фильтрации дистиллированной воды исходная мембрана M0 показала наиболее высокую удельную производительность 179 л/(ч·м²·бар). Образцы мембран после проведения двухэтапной модификации M1–M10 обладали более низкой удельной производительностью. Среди модифицированных мембран прослеживается зависимость снижения производительности с увеличением количества окислителя KMnO₄ в модифицирующем растворе за исключением образца M4, который немного выбивается из зависимости.

Образец M1 был обработан наименьшим количеством окислителя KMnO₄ (0,1 мг/мл), обладает наиболее высокой удельной производительностью 176 л/(ч·м²·бар); образец M10, обработанный наибольшим количеством KMnO₄ (1,0 мг/мл), показал самую низкую удельную производительность 117 л/(ч·м²·бар). Такие изменения производительности могут свидетельствовать о том, что в процессе модификации происходит блокирование адсорбционных центров поверхности полимерной мембраны молекулами хинона, изменение структуры поверхности и поверхностной пористости мембраны, в результате чего наблюдается снижение производительности. Установлено, что при увеличении дозы окислителя KMnO₄ снижается удельная производительность мембраны.

Помимо дистиллированной воды проведена фильтрация двух водонефтяных эмульсий с моторным маслом и керосином. Каждая из эмульсий была стабилизирована с помощью SDS. Изучено влия-

ние дозы окислителя $KMnO_4$ в модифицирующем растворе на величину удельной производительности мембран (рис. 2).

Выяснилось, что удельная производительность мембран при разделении водонефтяных эмульсий значительно меньше удельной производительности по воде. Основными источниками увеличения гидравлического сопротивления и, как следствие, уменьшения удельной производительности считаются: концентрационная поляризация, образование слоя осадка на мембране и сорбция. Последний процесс зависит в основном от химической природы загрязняющих веществ и полимера мембраны. Именно сорбция и последующее образование слоя осадка являются ключевой причиной уменьшения удельной производительности в случае фильтрации гидрофильных соединений.

При фильтрации эмульсий образец М0 обладал самой низкой удельной производительностью. Такое снижение производительности можно объяснить быстрым образованием необратимого загрязнения мембраны нефтепродуктами, которое вызвано адгезией нефтепродуктов, их распределением на поверхности мембран и закупориванием пор, ввиду высокой гидрофобности материала.

В то же время величина удельной производительности модифицированных мембран М1–М10 была значительно выше мембраны М0: на 13–143 % при разделении эмульсий с моторным маслом и на 2–67 % при разделении эмульсии с керосином. Кроме того, для образца М10 обнаружено увеличение среднего съема

ма при разделении эмульсии керосина относительно фильтрации дистиллированной воды на 21 %.

Такое изменение производительности может свидетельствовать о том, что в процессе модификации изменяется структура поверхности мембраны, образуется тонкий слой, обогащенный карбоксильными группами с гидратной оболочкой, который препятствует сорбции нефтепродуктов на поверхность мембраны.

Эффективность разделения. На основании полученных данных рассчитали эффективность задержания нефтепродуктов R по указанной формуле. Содержание нефтепродуктов определяли в соответствии с ПНД Ф 14.1:2:4.5–95. Большинство нефтепродуктов были задержаны в процессе фильтрации. Как можно увидеть из рис. 3, а, модификация поверхности оказала положительное влияние на эффективность задержания нефтепродуктов при разделении эмульсии моторного масла, для образцов М1–М10 составила до 99,9 %.

Содержание нефтепродуктов во всех пробах фильтрата было ниже 0,4 мг/л. В случае с разделением эмульсии керосина (рис. 3, б) для образцов модифицированных мембран М1–М10 наблюдали незначительное снижение эффективности очистки с 99 до 95–98 %. Содержание нефтепродуктов во всех пробах фильтрата было ниже 1,15 мг/л.

Изображения водонефтяной эмульсии до и после фильтрации представлены на рис. 4, видно, что большинство капель масла было удалено.

Степень восстановления потока (FRR). Для проверки предположения, что проведение мо-

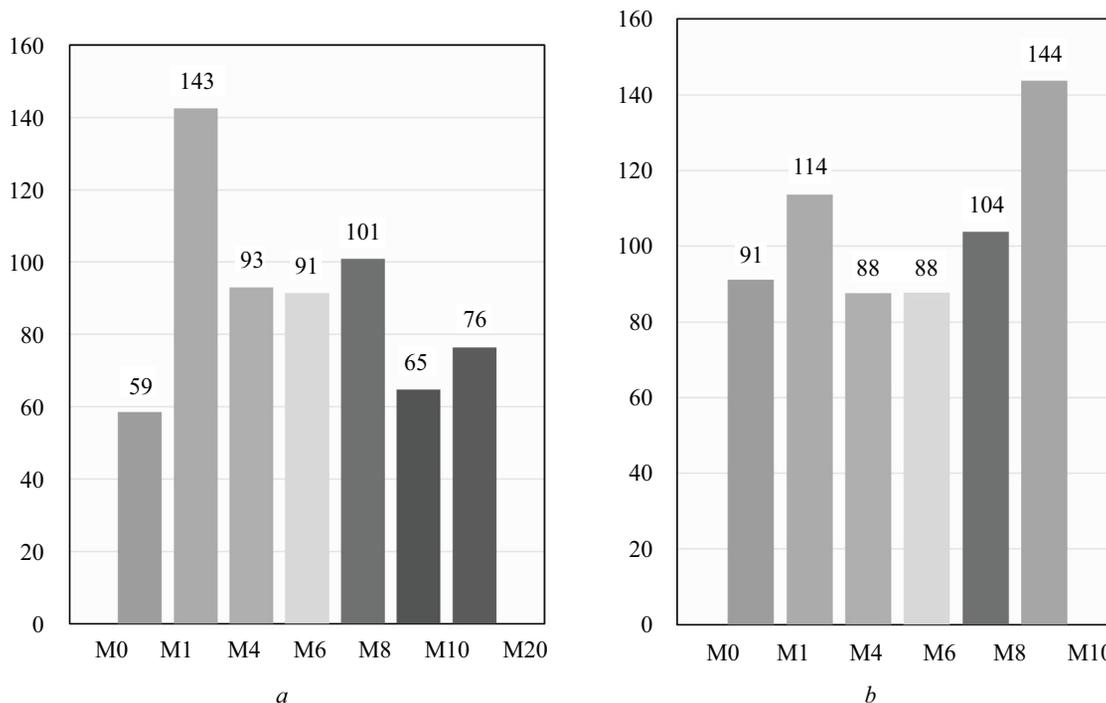


Рис. 2. Средний съем с поверхности мембраны (л/(ч·м²·бар)) при фильтрации водонефтяной эмульсии с использованием: а — машинного масла; б — керосина

Fig. 2. Permeability (LMH/bar) for oil-water emulsion filtration using: a — machine oil; b — kerosene

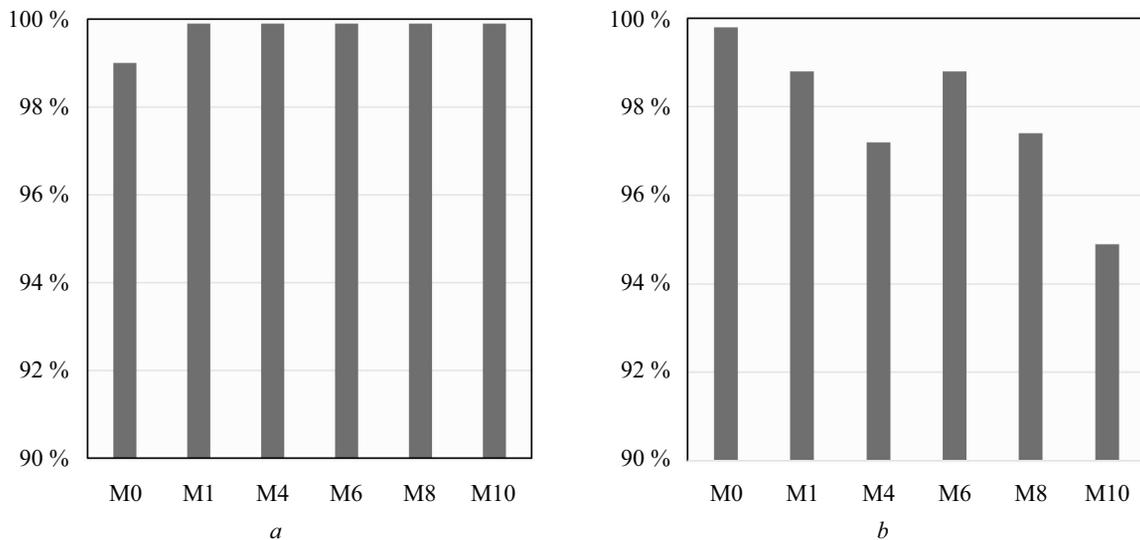


Рис. 3. Эффективность удаления нефтепродуктов, %: *a* — эмульсия с моторным маслом; *b* — эмульсия с керосином
 Fig. 3. Oil product removal efficiency, %: *a* — emulsion with motor oil; *b* — emulsion with kerosene

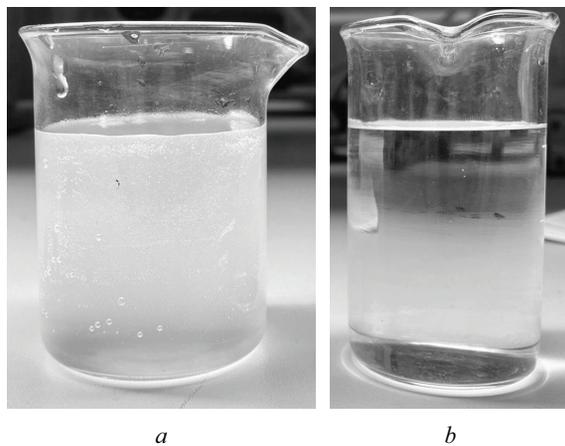


Рис. 4. Фото исходной эмульсии (*a*) и фильтрата (*b*)
 Fig. 4. Photo of initial emulsion (*a*) and filtrate (*b*)

дификации ультрафильтрационной мембраны позволяет создать поверхностный гидрофильный слой, препятствующий сорбции нефтепродуктов, проведено сравнение степени восстановления потока после фильтрации эмульсий.

На основании полученных данных рассчитали коэффициент восстановления потока фильтрата FRR по формуле, представленной ранее. Величина коэффициента FRR позволяет определить устойчивость мембран к загрязнению нефтепродуктами в процессе фильтрации. На рис. 5 представлена информация по степени восстановления потока в режиме тупиковой фильтрации двух типов эмульсий.

Как видно из рис. 5, модифицированные мембраны продемонстрировали сравнительно высокие значения восстановления потока FRR: 73–91 %

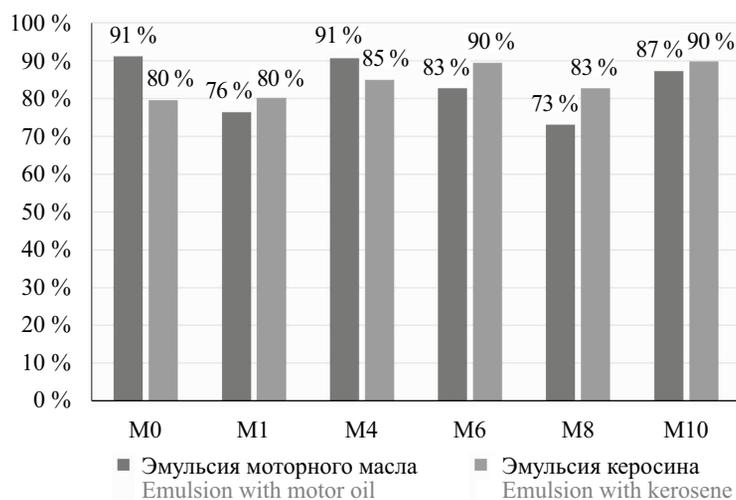


Рис. 5. Коэффициент восстановления потока фильтрата, %
 Fig. 5. Flux recovery ratio FRR, %

при разделении эмульсии моторного масла; 80–91 % при разделении эмульсии керосина.

Для немодифицированной мембраны М0 удельная производительность восстанавливалась до высокого значения 91 и 80 % при разделении эмульсии моторного масла и керосина соответственно. В то же время удельная производительность немодифицированного образца М0 была значительно ниже, чем образцов М1–М10.

Удельная производительность модифицированных мембран снизилась лишь на 17–45 и 19–38 % при разделении эмульсии моторного масла и эмульсии керосина соответственно. Немодифицированный образец показал наибольшее снижение производительности со 179 до 59 л/(ч·м²·бар) (67 %) и со 179 до 89 л/(ч·м²·бар) (50 %) при разделении эмульсии моторного масла и эмульсии керосина соответственно.

Высокие значения степени восстановления потока для модифицированных мембран являются важной эксплуатационной характеристикой, которая может облегчить процесс очистки мембран, а также снизить периодичность их промывок.

Такое противоположающееся свойство и уменьшение склонности к образованию необратимых загрязнений модифицированных мембран объясняется гидратной оболочкой, образованной на поверхности мембраны, обогащенной карбоксильными группами. Результаты показывают, что производительность мембраны может быть восстановлена практически до первоначального значения с помо-

щью простого процесса обратной гидравлической промывки водой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе был опробован простой двухступенчатый метод для быстрого создания высокоэффективных гидрофильных мембран для разделения водонефтяных эмульсий. Этот метод включает осаждение ТК на поверхность мембраны PVDF путем окисления KMnO₄.

Величина удельной производительности фильтра для модифицированных мембран увеличилась на 13–143 % при разделении эмульсий с моторным маслом, на 2–67 % при разделении эмульсии с керосином, до 143 л/(ч·м²·бар)). Также модификация поверхности оказала положительное влияние на эффективность очистки (%) для эмульсии моторного масла до 99,9 %; для эмульсии керосина в пределах 95–98 %.

Кроме того, карбоксильно обогащенная поверхность наделила мембрану противоположающимися свойствами FRR до 91 %. Такое противоположающееся свойство и уменьшение склонности к образованию необратимых загрязнений модифицированных мембран объясняется гидратной оболочкой, образованной на поверхности мембраны, обогащенной карбоксильными группами, имеет высокий потенциал для гидрофильной модификации, масштабирования и использования в крупномасштабных проектах.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ / REFERENCES

1. Bensadok K., Belkacem M., Nezzal G. Treatment of cutting oil/water emulsion by coupling coagulation and dissolved air flotation. *Desalination*. 2007; 206(1-3):440-448. DOI: 10.1016/j.desal.2006.02.070
2. Wang L., Zhang J., Wang S., Yu J., Hu W., Jiao F. Preparation of a polystyrene-based superhydrophilic mesh and evaluation of its oil/water separation performance. *Journal of Membrane Science*. 2020; 597:117747. DOI: 10.1016/j.memsci.2019.117747
3. Krebs T., Schroën C.G.P.H., Boom R.M. Separation kinetics of an oil-in-water emulsion under enhanced gravity. *Chemical Engineering Science*. 2012; 71:118-125. DOI: 10.1016/j.ces.2011.10.057
4. Sun Y., Zong Y., Yang N., Zhang N., Jiang B., Zhang L., Xiao X. Surface hydrophilic modification of PVDF membranes based on tannin and zwitterionic substance towards effective oil-in-water emulsion separation. *Separation and Purification Technology*. 2020; 234:116015. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.116015
5. Nasrollahi N., Ghalamchi L., Vatanpour V., Khataee A., Yousefpour M. Novel polymeric additives in the preparation and modification of polymeric membranes : a comprehensive review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2022; 109:100-124. DOI: 10.1016/j.jiec.2022.02.036
6. Deng Y., Zhang G., Bai R., Shen S., Zhou X., Wyman I. Fabrication of superhydrophilic and underwater superoleophobic membranes via an in situ crosslinking blend strategy for highly efficient oil/water emulsion separation. *Journal of Membrane Science*. 2019; 569:60-70. DOI: 10.1016/j.memsci.2018.09.069
7. Sun Y., Lin Y., Fang L., Zhang L., Cheng L., Yoshioka T. et al. Facile development of poly(tetrafluoride ethylene-r-vinylpyrrolidone) modified PVDF membrane with comprehensive antifouling property for highly-efficient challenging oil-in-water emulsions separation. *Journal of Membrane Science*. 2019; 584:161-172. DOI: 10.1016/j.memsci.2019.04.071
8. Xu C., Yan F., Wang M., Yan H., Cui Z., Li J. et al. Fabrication of hyperbranched polyether demulsifier modified PVDF membrane for demulsification and separation of oil-in-water emulsion. *Journal of Membrane Science*. 2020; 602:117974. DOI: 10.1016/j.memsci.2020.117974
9. Tanudjaja H.J., Anantharaman A., Ng A.Q.Q., Ma Y., Tanis-Kanbur M.B., Zydney A.L. et al. A review

- of membrane fouling by proteins in ultrafiltration and microfiltration. *Journal of Water Process Engineering*. 2022; 50:103294. DOI: 10.1016/j.jwpe.2022.103294
10. Zhou Q., Zhao P., Xu R., Wang Z., Song W., Wang X. Porous graphene oxide surface-coated thin-film composite membrane for simultaneously increasing permeation performance and organic-fouling migration capacities. *Journal of Membrane Science*. 2022; 661:120942. DOI: 10.1016/j.memsci.2022.120942
11. El-badawy T., Othman M.H.D., Matsuura T., Bilad M.R., Adam M.R., Tai Z.S. et al. Progress in treatment of oilfield produced water using membrane distillation and potentials for beneficial re-use. *Separation and Purification Technology*. 2021; 278:119494. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.119494
12. Valizadeh K., Heydarinasab A., Hosseini S.S., Bazgir S. Preparation of modified membrane of polyvinylidene fluoride (PVDF) and evaluation of anti-fouling features and high capability in water/oil emulsion separation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2021; 126:36-49. DOI: 10.1016/j.jtice.2021.07.018
13. Wang Z., Feng G., Yan Z., Li S., Xu M., Wang C. et al. Improving the hydrophilicity and antifouling performance of PVDF membranes via PEI amination and further poly (methyl vinyl ether-alt-maleic anhydride) modification. *Reactive and Functional Polymers*. 2023; 189:105610. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2023.105610
14. Zhang X., He F., Yang Z., Xie M., Ren H., Wu D. et al. Engineering polyamide nanofiltration membrane with bifunctional terpolymer brushes for antifouling and antimicrobial properties. *Desalination*. 2023; 558:116642. DOI: 10.1016/j.desal.2023.116642
15. Wei C., Dai F., Lin L., An Z., He Y., Chen X. et al. Simplified and robust adhesive-free superhydrophobic SiO₂-decorated PVDF membranes for efficient oil/water separation. *Journal of Membrane Science*. 2018; 555:220-228. DOI: 10.1016/j.memsci.2018.03.058
16. Zhu Y., Wang J., Zhang F., Gao S., Wang A., Fang W. et al. Zwitterionic Nanohydrogel Grafted PVDF Membranes with Comprehensive Antifouling Property and Superior Cycle Stability for Oil-in-Water Emulsion Separation. *Advanced Functional Materials*. 2018; 28(40). DOI: 10.1002/adfm.201804121
17. Yan L., Hong S., Li M.L., Li Y.S. Application of the Al₂O₃-PVDF nanocomposite tubular ultrafiltration (UF) membrane for oily wastewater treatment and its antifouling research. *Separation and Purification Technology*. 2009; 66(2):347-352. DOI: 10.1016/j.seppur.2008.12.015
18. Xu J., Xiong Q., Liu Q., Jiang Y., Yue X., Yang D. et al. Sustainable recycling of waste poly(vinylidene fluoride) and rational design of Janus membrane with superhydrophilic/hydrophobic asymmetric wettability for efficient separation of surfactant-stabilized water-in-oil and oil-in-water emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2024; 684:133237. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2024.133237
19. Wang D., Gao Y., Gao S., Huang H., Min F., Li Y. et al. Antifouling superhydrophilic porous glass membrane based on sulfobetaine prepared by thiol-ene click chemistry for high-efficiency oil/water separation. *Journal of Membrane Science*. 2023; 670:121336. DOI: 10.1016/j.memsci.2022.121336
20. Meng J., Zhang J., Shen X., Xie J., Liao Q., He F. et al. Bio-inspired surface engineering of hydrophobic membranes with nano-structured hydrogel toward viscous oil-in-water emulsion separation. *Chemical Engineering Journal*. 2023; 473:145519. DOI: 10.1016/j.cej.2023.145519
21. Abuhasheesh Y.H., Hegab H.M., Wadi V.S., Marzooqi F., Banat F., Aljundi I.H. et al. Phase inverted hydrophobic polyethersulfone/iron oxide-oleylamine ultrafiltration membranes for efficient water-in-oil emulsion separation. *Chemosphere*. 2023; 337:139431. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2023.139431
22. Zhao X., Zhang R., Liu Y., He M., Su Y., Gao C. et al. Antifouling membrane surface construction: Chemistry plays a critical role. *Journal of Membrane Science*. 2018; 551:145-171. DOI: 10.1016/j.memsci.2018.01.039
23. Lee H., Dellatore S., Miller W., Messersmith P. Mussel-Inspired Surface Chemistry for Multifunctional Coatings. *Science*. 2007; 318(5849):426-430. DOI: 10.1126/science.1147241
24. Ryu J.H., Messersmith P.B., Lee H. Polydopamine surface chemistry: A decade of discovery. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2018; 10(9):7523-7540. DOI: 10.1021/acsami.7b19865
25. Li S., Wang X., Guo Y., Hu J., Lin S., Tu Y. et al. Recent advances on cellulose-based nanofiltration membranes and their applications in drinking water purification : a review. *Journal of Cleaner Production*. 2022; 333:130171. DOI: 10.1016/j.jclepro.2021.130171
26. Zhao J., Li D., Han H., Lin J., Yang J., Wang Q. et al. Hyperbranched zwitterionic polymer-functionalized underwater superoleophobic microfiltration membranes for oil-in-water emulsion separation. *Langmuir*. 2019; 35(7):2630-2638. DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b03231
27. Zhang X., Ma J., Zheng J., Dai R., Wang X., Wang Z. Recent advances in nature-inspired antifouling membranes for water purification. *Chemical Engineering Journal*. 2022; 432:134425 DOI: 10.1016/j.cej.2021.134425
28. Xia L., Hao Z., Vemuri B., Zhao S., Gadhamshetty V., Kilduff J.E. Improving antifouling properties of poly (ether sulfone) UF membranes with hydrophilic coatings of dopamine and poly(2-dimethylamino) ethyl methacrylate salt to enable water reuse. *Separation and Purification Technology*. 2022; 285:120300. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.120300

29. Pandya A.K., Vora L.K., Umeyor C., Surve D., Patel A., Biswas S. et al. Polymeric in situ forming depots for long-acting drug delivery systems. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2023; 200:115003. DOI: 10.1016/j.addr.2023.115003

30. Xu Y., Hu J., Hu J., Cheng Y., Chen X., Gu Z. et al. Bioinspired polydopamine hydrogels: Strategies and applications. *Progress in Polymer Science*. 2023; 146:101740. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2023.101740

31. Sileika T.S., Barrett D.G., Zhang R., Lau K.H.A., Messersmith P.B. Colorless multifunctional coatings inspired by polyphenols found in tea, chocolate, and wine. *Angewandte Chemie International Edition*. 2013; 52(41):10766-10770. DOI: 10.1002/anie.201304922

32. Kana N., Olivier-Archambaud S., Devic T., Lestriez B. Tannic acid as a binder and electronic

conductor precursor in silicon electrodes for Li-ion batteries. *Electrochemistry Communications*. 2023; 151:107495. DOI: 10.1016/j.elecom.2023.107495

33. Ong C., Shi Y., Chang J., Alduraiei F., Wehbe N., Ahmed Z. et al. Tannin-inspired robust fabrication of superwettability membranes for highly efficient separation of oil-in-water emulsions and immiscible oil/water mixtures. *Separation and Purification Technology*. 2019; 227:115657. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.05.099

34. Luo C., Liu Q. Oxidant-induced high-efficient mussel-inspired modification on pvdf membrane with superhydrophilicity and underwater superoleophobicity characteristics for oil/water separation. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2017; 9(9):8297-8307. DOI: 10.1021/acsami.6b16206

Поступила в редакцию 10 февраля 2024 г.

Принята в доработанном виде 19 февраля 2024 г.

Одобрена для публикации 21 мая 2024 г.

ОБ АВТОРАХ: Александр Сергеевич Ильиных — ассистент, Институт строительства и архитектуры; Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (УрФУ); 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19; Scopus: 57194202027; as_ilinykh@mail.ru;

Евгений Васильевич Мигалатий — доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой водного хозяйства и технологии воды, Институт строительства и архитектуры; Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (УрФУ); 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19; Scopus: 57205164456; e.v.migalatiy@urfu.ru;

Александр Валерьевич Корнеев — магистрант, кафедра водного хозяйства и технологии воды, Институт строительства и архитектуры; Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина (УрФУ); 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19; korneev1998@gmail.com.

Вклад авторов:

Ильиных А.С. — научное руководство, концепция исследования, развитие методологии, участие в разработке учебных программ и их реализации, написание исходного текста, итоговые выводы.

Мигалатий Е.В. — научное руководство, доработка текста, итоговые выводы.

Корнеев А.В. — участие в лабораторных испытаниях, развитие методологии, доработка текста.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Received February 10, 2024.

Adopted in revised form on February 19, 2024.

Approved for publication on May 21, 2024.

BI O N O T E S : Alexander S. Ilyinykh — assistant, Institute of Construction and Architecture; Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin (UrFU); 19 Mira st., Ekaterinburg, 620002, Russian Federation; Scopus: 57194202027; as_ilinykh@mail.ru;

Evgeny V. Migalatiy — Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Department of Water Management and Water Technology, Institute of Construction and Architecture; Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin (UrFU); 19 Mira st., Ekaterinburg, 620002, Russian Federation; Scopus: 57205164456; e.v.migalatiy@urfu.ru;

Alexander V. Korneev — master's student, Department of Water Management and Water Technology, Institute of Construction and Architecture; Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin (UrFU); 19 Mira st., Ekaterinburg, 620002, Russian Federation; korneev1998@gmail.com.

Authors' contributions:

Alexander S. Ilyinykh — scientific guidance, research concept, development of methodology, participation in curriculum development and implementation, writing the original text, final conclusions.

Evgeny V. Migalatiy — scientific guidance, finalization of the text, final conclusions.

Alexander V. Korneev — participation in laboratory tests, development of methodology, finalization of the text.

The authors declare no conflict of interest.