

Пористые полимерные мембранны губчатого типа на основе поливинилиденфторида (ПВДФ) для фильтрационной очистки

¹ Дагестанский государственный университет; Россия, 367000, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а; farid-stkha@mail.ru;

² МБОУ СОШ № 12; г. Дербент, 368608, ул. Расулбекова, д. 18

Аннотация. Была синтезирована высокопористая композитная губчатая мембрана на основе полукристаллического полимера поливинилиденфторида (ПВДФ) с включенными в структуру частицами активированного угля (АУ). Охарактеризована морфология полученной Спанч-мембранны методами оптической (ОМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Результаты по фильтрационной очистке показали, что добавка АУ способствует значительному улучшению очистительной способности мембранны ПВДФ. Степень очистки воды составила 49.4 %, 72.7 % и 96.1 % для чистой мембранны ПВДФ, мембранны ПВДФ с добавкой 9.1 масс % и для мембранны ПВДФ с добавкой 33.1 масс. % АУ соответственно.

Ключевые слова: поливинилиденфторид (ПВДФ), фильтр губчатого типа, метиленовый синий (МС), композитная мембрана, активированный уголь (АУ).

Введение

Быстрая индустриализация существенно изменила нашу жизнь. Однако неустойчивое развитие также привело к серьезным экологическим проблемам. Различные отрасли промышленности, такие, как резиновая, текстильная, косметическая, кожаная, бензиновая, фармацевтическая и пищевая, используют многочисленные виды красителей при производстве различных товаров. По оценкам, ежегодное потребление красителей и пигментов во всем мире составляет около 700 000 тонн [1], из которых примерно 100 тонн в год сбрасывается в сточные воды. Следовательно, значительное количество цветных сточных вод этих производств сбрасывается в природную среду. Их существование в гидросфере представляет серьезную угрозу как для человека, так и для водной жизни.

Традиционные методы удаления красителей из сточных вод включают абсорбцию, коагуляционное окисление и фотокаталитический метод [2]. В последние годы мембранные технологии были признаны весьма эффективным способом очистки сточных вод от красителей. Во многих отчетах указано, что полимерные мембранны, такие, как мембранны для нанофильтрации, превосходно обеспечивают отторжение красителей в растворах различных концентраций [3]. Традиционная мембрана является полупроницаемой, с размером пор 0.5–2.0 нм и порогом молекулярной массы от 200 до 1000 Да.

В настоящее время почти все мембранны для промышленных процессов изготавливаются из неорганических материалов и/или органических полимеров, причем последние доминируют на существующем рынке мембранны. Среди органических полимеров чаще всего встречаются полисульфон (ПСФ), полиэфирсульфон (ПЭС), полиакрилонитрил (ПАН), полиамид, полиимид, поливинилиденфторид (ПВДФ) и политетрафторэтилен (ПТФЭ). При этом ПВДФ является одним из наиболее используемых мембранных материалов, и в последние годы ему уделяется большое внимание иссле-

дovателей и производителей [4; 5]. ПВДФ представляет собой полукристаллический полимер с повторяющейся мономерной единицей $-(\text{CH}_2-\text{CF}_2)_n-$ (рис. 1) [6].

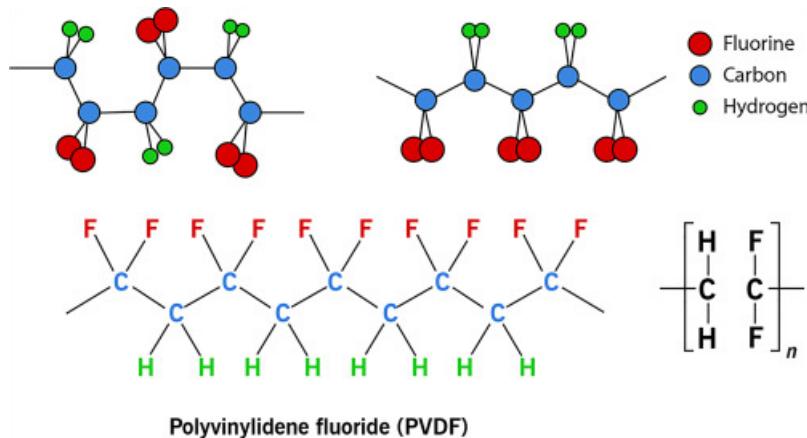


Рис. 1. Структура поливинилиденфторида (ПВДФ) [6]

Он демонстрирует высокую механическую прочность, хорошую химическую стойкость и термическую стабильность, а также отличную стойкость к старению, что очень важно для реального применения разделительных мембран. Кроме того ПВДФ демонстрирует хорошую технологичность при изготовлении плоских листов, полых волокон или трубчатых мембран. Однако из-за изначальной гидрофобности полимера мембрана легко загрязняется примесями при практической очистке сточных вод от красителей [7].

Для улучшения гидрофильтрации и устойчивости к загрязнению мембран при разделении и очистке сточных вод использование гидрофильтральных неорганических наночастиц (НЧ) изучалось в качестве эффективной стратегии [8; 9]. Активированный уголь (АУ) представляет собой пористое углеродистое вещество, которое благодаря своим уникальным свойствам широко применяется при опреснении, очистке воды и сточных вод, а также очистке воздуха [10]. АУ содержат в своей структуре хорошо развитые микро-, мезо- и макропоры с различными поверхностными функциональными группами, как показано на рис. 2 [11].

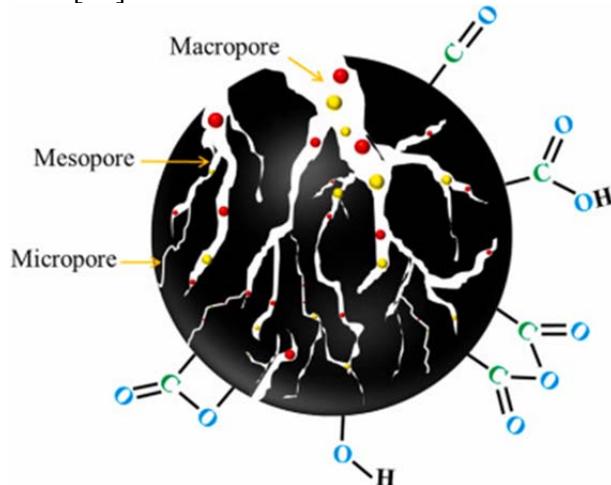


Рис. 2. Схематическое изображение пористой структуры и поверхностных функциональных групп АУ [11]

Различные исследования показали адсорбционную способность АУ для удаления катионных и анионных красителей, таких, как метиленовый синий и реактивный черный [12]. Однако проблема практического применения активированного угля в проточных системах очистки и фильтрации заключается в том, что частицы порошка необходимо отделять от очищенной воды.

В этой связи была синтезирована и исследована высокопористая композитная мембрана на основе полимера ПВДФ с включенными в структуру частицами активированного угля для создания циркуляционно-проточной системы фильтрационной очистки воды от красителя метиленового синего.

Материалы и методы

1. Синтез мембран

Синтез губчатых мембран производился шаблонным методом. На первом этапе навески полимера (ПВДФ, поливинилиденфторид), активированного угля и поваренной соли помещались в бюксы и тщательно перемешивались до образования однородной массы. Массы навесок приведены в таблице:

Образец	Масса ПВДФ, г	Масса активированного угля, г	Масса соли (NaCl), г	Массовая доля активированного угля в мембране, %
№ 1	1.00	0	6.00	0
№ 2	1.00	0.10	6.00	9.10
№ 3	1.00	0.50	6.00	33.30

После этого бюксы помещают в разогретую до 200 °С муфельную печь на 30 минут для плавления полимера. Затем их заливают горячей дистиллированной водой и на плите доводят раствор до кипения, время от времени доливая воду. Процесс проводят до полного растворения соли, содержащейся в мембране. После этого образцы сушатся в сушильном шкафу при 80 °С. На рисунке 3 представлена схема процесса синтеза.

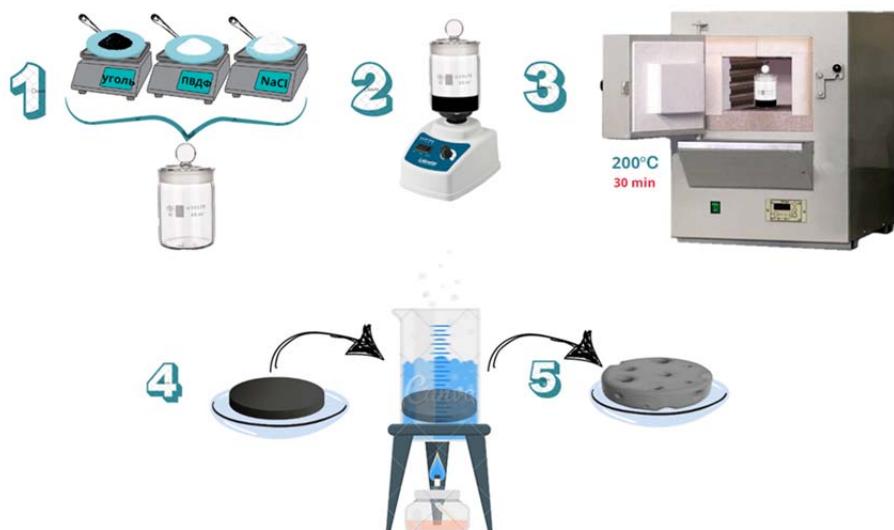


Рис. 3. Схема процедуры синтеза губчатых мембран

2. Микроскопия

Полученные образцы исследовались с помощью портативного электронного цифрового микроскопа Digital Microscope Electronic Magnifier. Получали снимки при 500- и 1000- кратном увеличении.

Для получения изображений с еще большим увеличением образцы № 1 и № 3 были исследованы на сканирующем электронном микроскопе Aspex.

3. Методика очистки воды

Была собрана циркуляционно-проточная установка, схема которой представлена на рисунке 4. Установка состояла из кварцевой трубы (1). Для проверки фильтрационных характеристик для очистки воды использовали модельный раствор. В качестве модельного загрязнителя использовали краситель метиленовый синий (3) с исходной концентрацией 2.5 мг/л. Мембрана (2) помещалась в конце трубы (1). Циркуляцию осуществляли с помощью перистальтического насоса (4). Скорость перекачки раствора составляла 100 мл/мин. Каждые 20 минут циркуляцию останавливали и измеряли концентрацию красителя с использованием спектрофотометра СФ-2000.

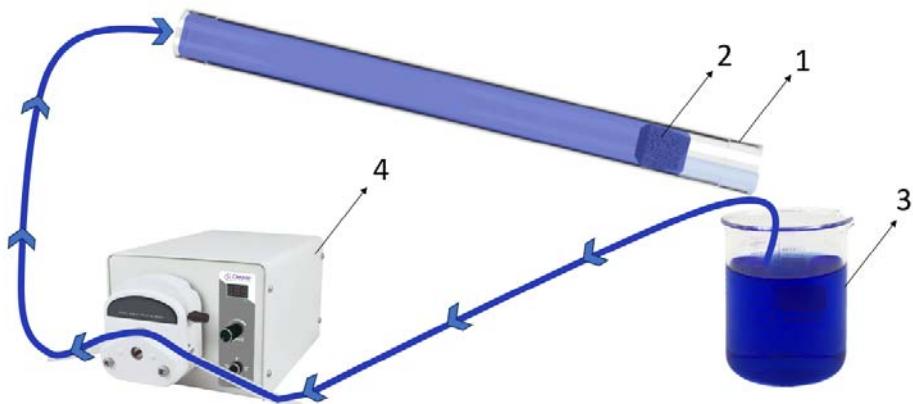


Рис. 4. Схема циркуляционно-проточной установки фильтрации

Результаты и обсуждения

Синтезированные мембранны были исследованы с помощью оптической микроскопии. Полученные снимки представлены на рисунке 5.

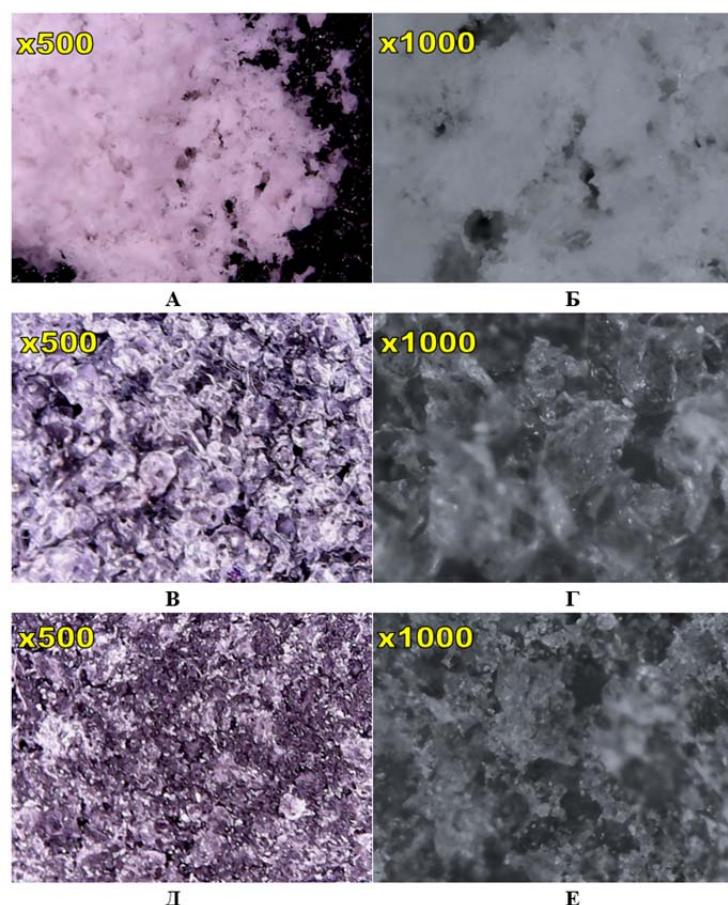


Рис. 5. Снимки мембран на оптическом микроскопе при 500 и 1000-кратном увеличении: А, Б – чистая мембрана ПВДФ; В, Г – мембрана ПВДФ с добавкой 9.1 % по массе АУ; Д, Е – мембрана ПВДФ с добавкой 33.3 % по массе АУ

Из снимков видно, что структура мембран высокопористая и напоминает структуру губки. Видимых кристаллов поваренной соли нет, что свидетельствует о том, что промывка была качественной и соль полностью растворилась. Формирование пористой губчатой структуры обусловлено избирательным растворением соли из мембраны на последней стадии синтеза. Оптическая микроскопия точно передает цвет материала: видно, что чистая мембрана ПВДФ белого цвета, тогда как мембранны с добавкой АУ черного цвета. Сравнительный анализ мембран с содержанием 9 и 33 % АУ свидетельствует о том, что увеличение количества АУ приводит к уплотнению мембранны (рисунки 6 В и Д). Причем размеры зерен уменьшаются, что отчетливо видно на снимках при 1000-кратном увеличении (рисунки 6 Г и Е). Однако следует отметить, что высокая пористость сохраняется в обеих мембранных. Пористость очень важна для фильтрационных мембранных, поскольку она обуславливает пропускную способность раствора.

Для получения более полного представления о морфологии мембраны были исследованы с использованием сканирующей электронной микроскопии. Снимки представлены на рисунке 6.

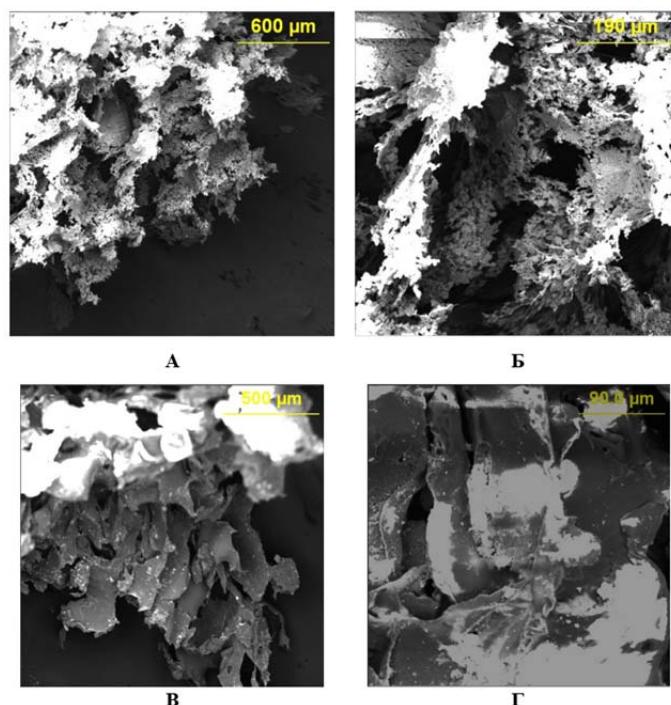


Рис. 6. СЭМ-снимки при различных увеличениях: А, Б – чистая мембрана ПВДФ; В, Г – мембрана ПВДФ с добавкой 33.3% АУ

На снимках электронного микроскопа более отчетливо видна морфология поверхности мембран. При больших увеличениях у чистой мембраны ПВДФ мы видим рыхлую мелкозернистую структуру с большим количеством пор. Вместе с тем у мембраны с добавкой 33.3 % по массе АУ мы видим более плотную хлопьевидную структуру. Белые вкрапления в структуре хлопьев соответствуют включениям АУ в матрицу полимера. Таким образом, данные электронной микроскопии подтверждают результаты оптической микроскопии.

Полученные мембранны были испытаны на фильтрационную активность в процессе очистки воды от красителя метиленового синего. Результаты представлены на рисунке 7. На рисунке 7(Г) представлен график зависимости оптической плотности раствора от времени фильтрации. Хорошо известно, что в отсутствие других физико-химических факторов измеренная оптическая плотность раствора пропорциональна концентрации вещества в растворе. Таким образом, измеряя оптическую плотность раствора по ходу эксперимента, можно оценивать изменение концентрации загрязнителя. Как видно из графика, у всех 3-х мембран концентрация загрязнителя в процессе фильтрации со временем уменьшается. У чистой мембраны ПВДФ без добавки АУ степень очистки составила 49.4 % за 60 минут. Это свидетельствует о том, что чистая полимерная мембрана из ПВДФ проявляет хорошую фильтрационную активность. У мембраны с добавкой 100 мг или 9 % по массе АУ степень очистки составила уже 72.7 % за 60 минут. Добавка 100 мг АУ повысила фильтрационную активность мембранны на 23.3 %. Вместе с тем на рисунках 8 А и Б, где представлены спектры поглощения растворов в разное время эксперимента, можно заметить, что основной эффект фильтрации у обеих мембран приходится на первые 20 минут.

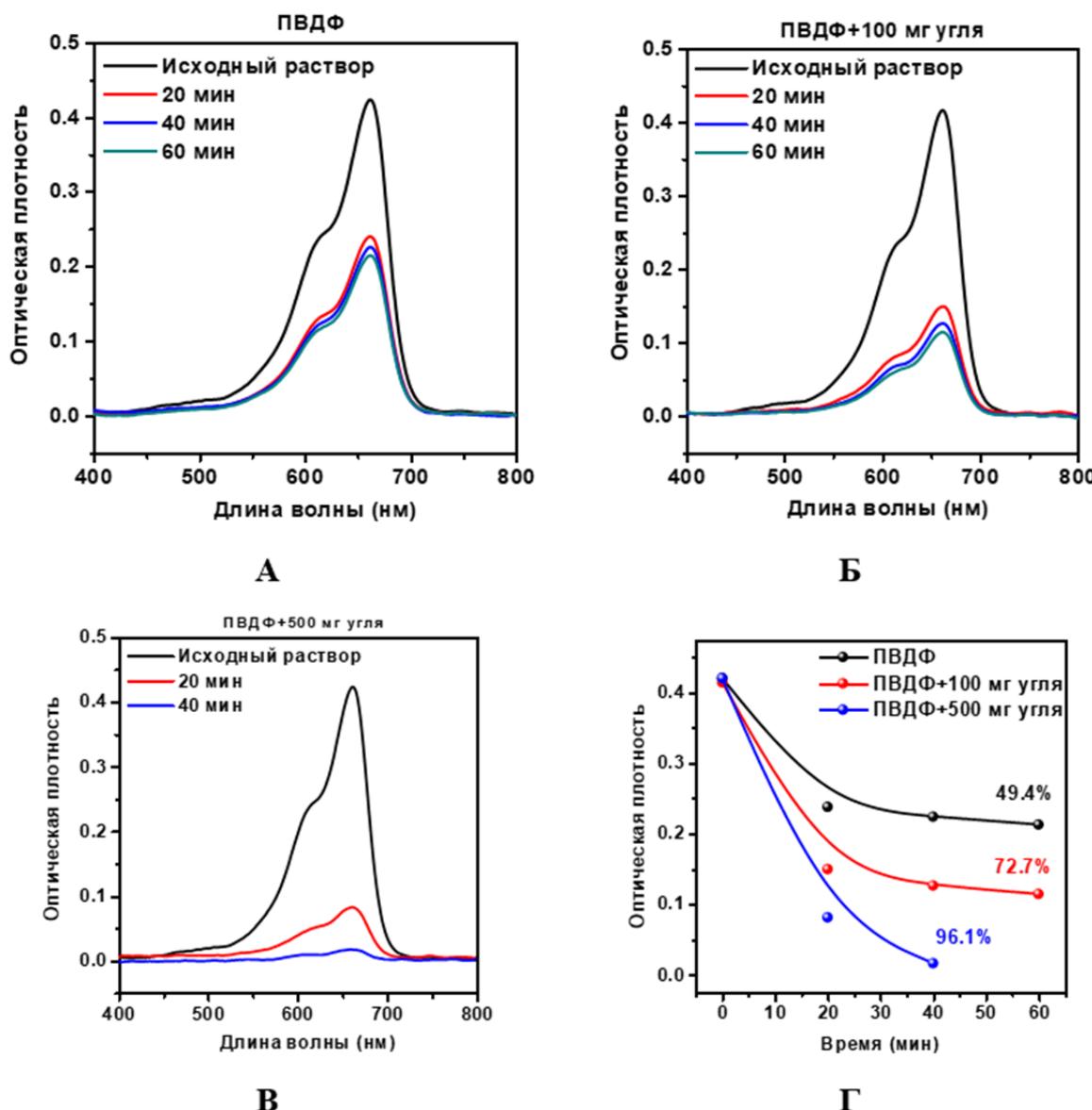


Рис. 7. Результаты экспериментов по фильтрации воды. A–B – спектры поглощения раствора МС по времени эксперимента для трех мембран; Г – сравнительный график зависимости оптической плотности раствора МС от времени фильтрации для трех мембран (указан процент очистки)

В дальнейшем эффект заметно уменьшается. Исследование мембранны с добавкой 500 мг или 33.3 % по массе АУ показало, что раствор практически полностью очистился за 40 минут. Степень очистки при этом составила 96.1 %. При этом видно, что после первых 20 минут процесса нет признаков насыщения мембранны, что свидетельствует о высокой емкости фильтра. Необходимо отметить также, что частицы АУ в процессе фильтрации не вымываются из мембранны, подтверждая надежность закрепления в полимерной матрице.

Выводы

В данной работе мы описали проточно-циркуляционную технологию фильтрационной очистки воды от органического красителя метиленового синего.

Были синтезированы шаблонным методом 3 губчатые мембранны на основе полимера ПВДФ:

1. Чистая мембрана из ПВДФ.
2. Мембрана ПВДФ с добавкой 9.1 % по массе от полимера активированного угля.
3. Мембрана ПВДФ с добавкой 33.3 % по массе от полимера активированного угля.

Полученные образцы исследованы методами оптической и электронной микроскопии. Продемонстрировано, что шаблонным методом можно получить высокопористую губчатую мембрану.

Результаты фильтрационной очистки показали, что добавка АУ способствует значительному улучшению очистительной способности мембранны ПВДФ. Степень очистки воды составила 49.4 % и 72.7 % для чистой мембранны ПВДФ и мембранны ПВДФ с добавкой 9.1 % АУ за 60 минут фильтрации соответственно и 96.1 % для мембранны ПВДФ с добавкой 33.1 % АУ за 40 минут фильтрации.

Учитывая малые размеры мембранны и большие объемы воды полученные результаты свидетельствуют о высоком потенциале мембранны для их практического применения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РНФ, проект № 22-73-10091.

Литература

1. Gupta V.K., Kumar R., Nayak A., Saleh T.A. & Barakat M.A. Adsorptive removal of dyes from aqueous solution onto carbon nanotubes: a review. *Advances in colloid and interface science.* 2013. № 193. – Pp. 24–34.
2. Gupta V.K. Application of low-cost adsorbents for dye removal—a review // *Journal of environmental management.* 2009. № 90 (8). – Pp. 2313–2342.
3. Zeng G., Ye Z., He Y., Yang X., Ma J., Shi H. & Feng Z. Application of dopamine-modified halloysite nanotubes/PVDF blend membranes for direct dyes removal from wastewater // *Chemical Engineering Journal.* 2017. № 323. – Pp. 572–583.
4. Kadiev M.V. et al. Synthesis and investigation of piezophotocatalytic properties of polyvinylidene fluoride nanofibers modified with titanium dioxide // *Moscow University Chemistry Bulletin.* 2022. Vol. 77, № 5. – Pp. 256–261.
5. Rabadanova A. et al. Piezo-, photo- and piezophotocatalytic activity of electro-spun fibrous PVDF/CTAB membrane // *Chimica Techno Acta.* 2022. Vol. 9, № 4. – P. 20229420.
6. Balli B., Şavk A. & Şen F. Graphene and polymer composites for supercapacitor applications. In *Nanocarbon and its Composites.* – Woodhead Publishing. 2019. – Pp. 123–151.
7. Zeng G., He Y., Zhan Y., Zhang L., Pan Y., Zhang C. & Yu Z. Novel polyvinylidene fluoride nanofiltration membrane blended with functionalized halloysite nanotubes for dye and heavy metal ions removal // *Journal of Hazardous Materials.* 2016. № 317. – Pp. 60–72.
8. Liu F., Hashim N.A., Liu Y., Abed M.M. & Li K. Progress in the production and modification of PVDF membranes // *Journal of membrane science.* 2011. № 375 (1–2). – Pp. 1–27.
9. Orudzhev F. et al. 1D/2D Electrospun Polyvinylidene Fluoride Nanofibers/Carbon Flakes Hybrid Nonmetal Polymeric Photo-and Piezocatalyst // *ChemistrySelect.* 2023. Vol. 8, № 43. – P. 202303318.

10. Husien S., El-tawee R.M., Salim A.I., Fahim I.S., Said L.A. & Radwan A.G. Review of activated carbon adsorbent material for textile dyes removal: Preparation, and modelling // Current Research in Green and Sustainable Chemistry. 2022. – P. 100325.
11. Sultana M., Rownok M.H., Sabrin M., Rahaman, M.H. & Alam S.N. A review on experimental chemically modified activated carbon to enhance dye and heavy metals adsorption // Cleaner engineering and technology. 2022. № 6. – P. 100382.
12. Hameed B.H., Din A.M. & Ahmad A.L. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies // Journal of hazardous materials. 2007. № 141 (3). – Pp. 819–825.

Поступила в редакцию 23 ноября 2023 г.

Принята 5 декабря 2023 г.

UDC 678.8

DOI: 10.21779/2542-0321-2023-38-4-80-88

Sponge-Like Porous Polymer Membranes Based on Polyvinylidene Fluoride (PVDF) for Filtration and Purification

M.G. Abdurakhmanov¹, N.G. Isaev², A.A. Rabadanova¹, T.F. Orudzheva², F.F. Orudzhev^{1*}

¹ Dagestan State University; Russia, 367000, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a; farid-stkha@mail.ru;

² Secondary General Education School № 12; Russia, Derbent, 368608, Rasulbekov st., 18

Abstract. Highly porous composite sponge membrane based on the semi-crystalline polymer polyvinylidene fluoride (PVDF) with loaded activated carbon (AC) particles was synthesised. The morphology of the obtained sponge membrane was characterised using optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM). The filtration results showed that the addition of AC significantly improved the purification capacity of the PVDF membrane. The rates of water purification were 49.4 %, 72.7 %, and 96.1 % for the pure PVDF membrane, PVDF membrane with 9.1 wt% AC addition, and PVDF membrane with 33.1 wt% AC addition, respectively.

Keywords: polyvinylidene fluoride (PVDF), sponge-like filter, methylene blue (MB), composite membrane, activated carbon (AC).

Received 23 November, 2023

Accepted 5 December, 2023