

И. Ш. Абдуллин, Р. Г. Ибрагимов, О. В. Зайцева,
В. В. Вишнеvский, Н. В. Осипов

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕГЕНЕРИРОВАННЫХ В ННТП ПОЛИЭФИРСУЛЬФОНОВЫХ МЕМБРАН МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Ключевые слова: плазменная регенерация, мембрана, ИК-спектроскопия.

Проведены исследования эффективности плазменной регенерации полиэфирсульфоновых мембран методом ИК-спектроскопии.

Keywords: plasma regeneration, membrane, IR spectroscopy.

The efficiency of plasma regeneration of polyethersulfone membranes by IR spectroscopy.

Введение

В настоящее время, когда вопросы сохранения энергетических ресурсов и экологической безопасности стоят довольно остро, для многих отраслей химической, металлургической и электронной промышленности мембранные методы становятся конкурентоспособными по сравнению с традиционными физико-химическими методами выделения и очистки веществ. Мембранные технологии позволяют повысить экологическую и промышленную безопасность производства, снизить энергозатраты, а также повысить качество получаемой продукции.

Промышленная эксплуатация мембранных установок на ряде предприятий показала, что мембраны весьма чувствительны к загрязнению соединениями тяжелых металлов. Загрязнение мембран происходит при таком содержании в обрабатываемой воде продуктов коррозии, которое практически не отражается на работе ионитных схем обессоливания воды. При этом снижение технологических показателей работы обратноосмотических установок происходит быстро — в период от нескольких суток до нескольких месяцев.

Для обеспечения стабильной работы мембранных установок, продления ресурса их работы применяют следующие технические решения: подкисление воды в камерах ретентата, тонкую фильтрацию воды в патронных фильтрах, подачу на мембранные модули предварительно очищенной или умягченной воды, механические методы очистки мембран, использование турбулизирующих сеток между мембранами, и, наконец, химическую очистку мембран.

Практически все указанные решения имеют недостатки. Стремление к повышению производительности установок за счет повышения давления поступающей воды вызывает передавливание мембран из ячеек ретентата, нарушение распределения потоков обрабатываемой воды и загрязнения мембран. Подкисление контура ретентата до pH=3 увеличивает расход реагентов и усложняет условия переработки ретентата. Применение патронных фильтров повышает ресурс

работы мембран, однако сами патронные элементы имеют относительно малый ресурс работы. К тому же несмотря на то, что серийный выпуск фильтрующих патронов организован у нас в стране, серийный выпуск фильтров отсутствует. Опытная эксплуатация указанных фильтров показывает, что замена патронов является трудоемким процессом. В решении проблемы тонкой фильтрации в настоящее время намечен ряд других решений, которые, к сожалению, не вышли пока за стадию лабораторных и полупромышленных проработок.

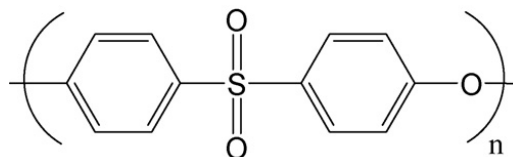
Подача на мембранные установки умягченной воды практически не решает проблему загрязнения мембран соединениями железа. Однако такое включение мембранных установок практически исключает одно из основных преимуществ обратного осмоса — сокращение количества засоленных стоков, а также не обеспечивает снижения потребления кислоты на регенерацию фильтров.

По сравнению с другими методами регенерации полимерных мембран, плазменная технология имеет следующие преимущества: экологичность; воспроизводимость результатов; отсутствие воздействия агрессивных химикатов на обрабатываемые материалы [1-6].

Целью работы является исследование регенерированных в ННТП полиэфирсульфоновых мембран с помощью ИК-спектроскопии.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования выбраны полиэфирсульфоновые мембраны пористостью 100 кДа, которые имеют структурную формулу:



Через полиэфирсульфоновую мембрану проливались сточные воды после крашения меховых изделий предприятия ОАО «Меховщик». После

проливки, были проанализированы ИК-спектры чистых, загрязненных и регенерированных мембран.

ИК-спектры получены на инфракрасном Фурье-спектрометре IRAffinity-1 (Shimadzu, Япония), спектральное разрешение которого составляет $0,5 \text{ см}^{-1}$. Спектры сняты в области частот от 400 до 4000 см^{-1} .

Регенерация полиэфирсульфоновых мембран проходила в режиме: напряжение - 2-3,5 кВ, времени обработки 3/5/7 мин и давлением в рабочей камере – 26,6 Па. В качестве плазмообразующего газа использовался газ воздух

Результаты и обсуждение

На рисунке 1 представлен ИК-спектр чистой полиэфирсульфоновой мембраны. На спектре просматриваются хорошо выраженные полосы с высокой интенсивностью при $1236,37$ и $1409,96 \text{ см}^{-1}$, интенсивность и степень выраженности которых определяет упорядоченность структуры полиэфирсульфоновых материалов. С увеличением кристалличности данные полосы поглощения имеют тенденцию к увеличению интенсивности и улучшению выраженности.

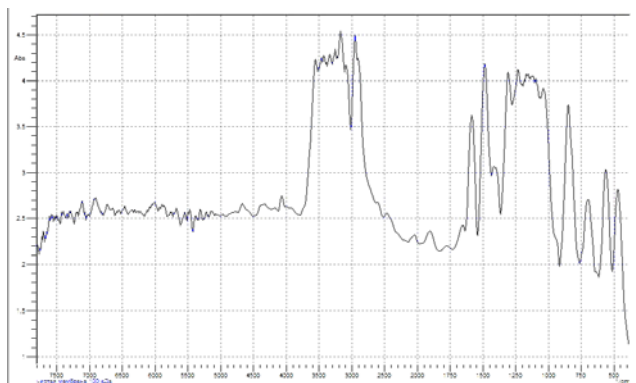


Рис. 1 – ИК-спектр чистой полиэфирсульфоновой мембраны

Как видно из рисунка 1, в интервале $3550\text{--}3200 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются валентные колебания OH групп, присутствующие на спектрах всех исследованных образцов. При $2985\text{--}2850 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются валентные колебания CH_2 групп.

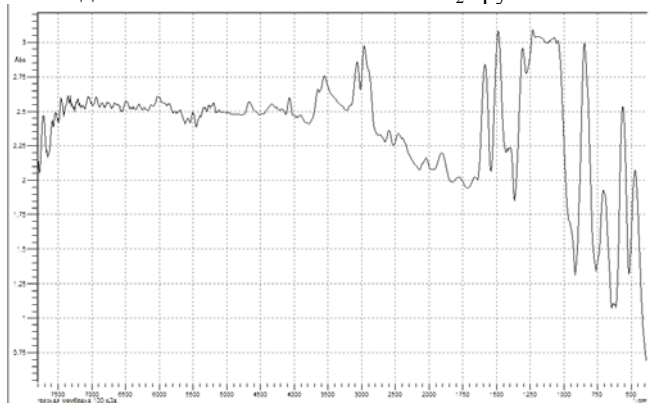


Рис. 2 – ИК-спектр полиэфирсульфоновой мембраны, пролитой сточными водами

Таким образом, анализ ИК-спектров позволяет заключить, что для исследованной мембраны характерно наличие CH_2 , SO_2 и OH групп, входящих в состав полиэфирсульфона.

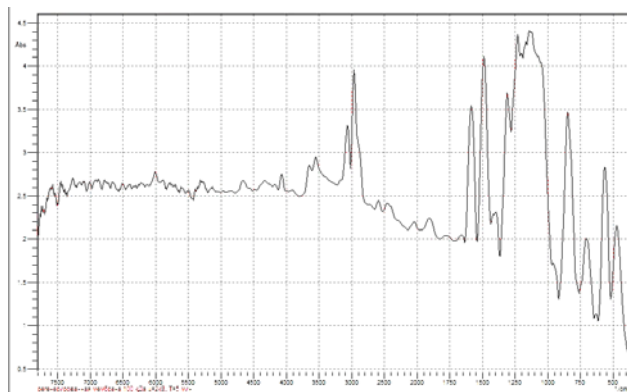


Рис. 3 – ИК-спектр полиэфирсульфоновой мембраны, регенерированной ННТП в режиме: $U=2\text{кВ}$, $t=5$ мин, плазмообразующий газ: воздух

Интенсивная полоса при $1575,74 \text{ см}^{-1}$ представляет ароматическую полосу, характерную PES мембраны [7]. Поглощение пика при $1149,57 \text{ см}^{-1}$ относится к симметричной вибрации SO_2 группы, а отдельные пики при $1236,37 \text{ см}^{-1}$ C-O-C вибрации. Интенсивность пика при $1489,05 \text{ см}^{-1}$, относится к C-S вибрации, у грязных полиэфирсульфоновых мембран ниже, чем у чистых и регенерированных мембран. Ослабление C-S связи характеризует формирование фенил сульфоната.

Таблица 1 - Назначение соответствующих ИК-спектров в диапазоне $1800\text{--}800 \text{ см}^{-1}$

Частота максимумов поглощения, см^{-1}	Диапазон, приведенный в литературе, см^{-1} [8]	Соответствие колебаний
1575,74	до 1580	Ароматические системы
1489,05	1460–1550	C–S валентные
1236,37	1275–1200	C–O–C
1489,05	1160–1120	SO_2 группы

Заключение

В результате изучения ИК-спектров регенерированных полиэфирсульфоновых мембран установлено, что ННТП может быть использован как универсальный инструмент для очистки мембран.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Наноматериалы и нанотехнологии» при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям

развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» по госконтракту 16.552.11.7060.

Литература

1. Мулдер М. Введение в мембранную технологию: Пер. с англ. – М.: Мир, 1999. – 513 с.
2. Высоцкий С.П. Загрязнение мембран в обратноосмотических установках и методы продления ресурса мембран/ С.П. Высоцкий [и др.] // Вісті Автомобільно-дорожного інституту.- 2010.- №2(11).- С.189-195.
3. Абдуллин И.Ш. Регенерация модифицированных композиционных мембран ВЧЕ-плазмой пониженного давления/ И.Ш. Абдуллин [и др.] // Вестник Казанского технологического университета.- 2013.- №3.-С.35-40.
4. Абдуллин И.Ш. Морфология полимерных мембран, регенерированных высокочастотной емкостной плазмой пониженного давления / И.Ш. Абдуллин [и др.] // ВИП-2013 XXI Международная конференция «Взаимодействие ионов с поверхностью».- 2013.
5. Abdullin I.S. Regeneration of polymeric membranes of high-frequency capacitive plasma of low pressure/ I.S. Abdullin [at. all] // 5th CESPC, 25-29 August 2013, Balatonalmadi, Hungary.- 2013.
6. Абдуллин И.Ш. Использование неравновесной низкотемпературной плазмы для очистки мембран / / И.Ш. Абдуллин [и др.]// Сборник тезисов Всероссийской научной конференции «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров». -Уфа. РИЦ БашГУ.- 2013.- С.40-41.
7. Arkhangelsky E. Impact of chemical cleaning on properties and functioning of polyethersulfone membranes/ E. Arkhangelsky [at. all] // Journal of Membrane Science.- 2007.- №305.- С.176-184.
8. J. Coates, Interpretation of infrared spectra, a practical approach, in: R.A. Meyers (Ed.), Encyclopedia of Analytical Chemistry, Chichester, John Wiley and Sons Ltd., UK, 2000.

© **И. Ш. Абдуллин** - д.т.н., проф., зав. каф. ПНТВМ КНИТУ; **Р. Г. Ибрагимов** - к.т.н. доц. каф. ТОМЛП КНИТУ, modif@inbox.ru; **О. В. Зайцева** – асп. каф. ПНТВМ КНИТУ, olesya-zef@yandex.ru; **В. В. Вишневский** – студ. той же кафедры; **Н. В. Осипов** – студ. той же кафедры.