

И. Ш. Абдуллин, Р. Г. Ибрагимов, О. В. Зайцева

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН, РЕГЕНЕРИРОВАННЫХ НЕРАВНОВЕСНОЙ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМОЙ

Ключевые слова: мембраны, регенерация, плазма, гидрофильность, смачиваемость.

Представлены результаты изучения физико-механических свойств отработанных полимерных мембран после регенерации ННТП. Установлено, что воздействие плазмы восстанавливает и повышает физико-механические и эксплуатационные свойства полимерных мембран.

Keywords: membrane regeneration, plasma, hydrophilicity, wettability.

The results of the study of the physical and mechanical properties of the waste polymer membranes after regeneration LTNP. Found that the effect of the plasma recovers, and improves physical and mechanical performance properties of polymeric membranes.

Введение

При работе мембранных установок происходит постепенное снижение их производительности, обусловленное загрязнением мембран, образовавшимися на поверхности отложениями малорастворимых солей и микрочастиц, особенно при нарушении расчетного режима эксплуатации мембранной установки или системы предочистки. Плотные осадки на поверхности мембран создают барьер, препятствующий подводу обрабатываемой воды к полупроницаемой мембране, уменьшая фильтрующую поверхность и приводя к снижению производительности мембран. При загрязнении поверхности мембран в аппарате интенсивно развивается концентрационная поляризация, так как толщина пограничного слоя увеличивается на толщину осадка. Бактерии также могут восстанавливать сульфаты, присутствующие в обрабатываемой воде, до сероводорода, вызывая при подкислении воды переход H_2S в фильтрат и ухудшение его органолептических свойств. Продукты метаболизма микроорганизмов также могут, частично проникая через мембрану, вызвать появление неприятного привкуса и запаха фильтрата, что особенно сильно проявляется при периодической работе обратноосмотических установок.

Обрабатываемые воды могут в разных количествах содержать взвешенные вещества различной дисперсности, соединения железа, соли кальция, магния, других элементов, фито- и зоопланктон, которые при обессоливании могут образовывать отложения на поверхности полупроницаемых мембран, а также загрязнять другие элементы аппаратов. Все отложения в аппаратах можно разделить на три большие группы, различающиеся как по химическому составу, структуре и размеру частиц осадка, так и по механизму их образования. К первой группе относятся осадки коллоидных и взвешенных частиц, в образовании которых принимают участие микроорганизмы, активно воздействующие на мембрану. Однако основная масса осадков этой группы состоит из частиц органического и

неорганического происхождения, находящихся в исходной воде, а также образующихся в процессе ее обработки перед обратным осмосом, при ее взаимодействии с атмосферой и элементами установки. Вторую группу образуют труднорастворимые соединения, а третью – отложения высокомолекулярных органических веществ. В состав загрязнений, образующихся в обратноосмотических аппаратах, могут также входить продукты коррозии металлических трубопроводов, арматуры и других элементов установок (соединения железа, меди, никеля и т.п.).

Регенерация играет исключительно важную роль в процессе эксплуатации мембран [1,2].

Анализ литературных данных показывает, что регенерация мембран может проводиться четырьмя способами: механическим, гидравлическим, физическим и химическим [3]. Большинство этих методов имеют ряд недостатков.

По сравнению с другими методами регенерации полимерных мембран, плазменная технология имеет следующие преимущества: экологичность; воспроизводимость результатов; отсутствие воздействия агрессивных химикатов на обрабатываемые материалы [4,5].

Целью работы является изучение физико-механических свойств полимерных мембран, регенерированных в ННТП.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны полиэфирсульфоновые мембраны (ПЭС) с размером пор 10кДа и 30кДа фирмы Sartorius.

Для исследования физико-механических свойств отработанных мембран был проведен эксперимент на лабораторной установке. Через мембрану проливались сточные воды после крашения меховых изделий предприятия ОАО «Меховщик». После проливки, были проанализированы особенности морфологии срезов отработанных мембран на конфокальном лазерном сканирующем 3D микроскопе LEXT4000 (СЭМ), который позволяет выявлять особенности в структуре мембран разной природы. Далее проводилась регенерация отработанной мембраны

на экспериментальной установке в ННТП, после которой снова изучалась морфология срезов уже регенерированной мембраны.

Режимы, при которых проводилась обработка потоком плазмы, приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Режимы регенерации полимерных мембран в ННТП [2]

	Плазмо-образующий газ - носитель	Соотношение	Р, Па	U, кВ	t, мин	Q, г/сек
1	Аргон-воздух	70:30	26,6	2	3	0,04
2				2	5	
3				2	7	
4				3,5	3	
5				3,5	5	
6				3,5	7	

В методе сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) поверхность образца сканируется фокусированным пучком электронов, а детектор воспринимает интенсивность потока вторичных электронов. Сигнал детектора вторичных электронов модулирует растр электронно-лучевой трубки, луч которой развертывается синхронно с фокусированным пучком электронов.

Визуализация результатов измерения состояла в представлении микрофотографий.

Полимерные мембраны обладают неоднородной и шероховатой поверхностью, что влияет на их селективные и эксплуатационные свойства. Представление о степени и масштабе неоднородности поверхности полиэфирсульфоновой мембраны после очистки сточных вод предприятия дают полученные микрофотографии её среза. Из рисунка 1б видно, что толщина слоя поверхности загрязнения в полиэфирсульфоновой мембране составила 5–7 мкм. Снижение проницаемости полимерной мембраны вызывается не только механической закупоркой ее пор, но и хемосорбцией в результате взаимодействия полярных растворенных соединений в реагенте с полярной матрицей фильтра.

В результате регенерации ННТП полимерная структура приобретает более пористый характер, объемная обработка позволила очистить селективный слой мембраны. Пористость мембраны стала разделенной и равномерной, то есть более морфологически близкой к контрольному образцу (рис. 1 а, в). Регенерация ННТП позволила удалить с поверхности и пористой структуры полимерных мембран нежелательные включения, примеси, остатки мономеров.

Смачиваемость образцов определяли экспресс-методом. Для этого в шприц набиралась вода с красителем. Образцы устанавливались на ровной поверхности, и потом на образец наносилась капля и измерялась скорость впитывания капли. Образцы прокапывались по всей длине на одинаковом расстоянии капли друг от друга для определения эффекта смачивания по длине. Этот

метод позволяет в точности определить гидрофобность или гидрофильность исследуемых образцов на разных этапах эксперимента по регенерации мембран.

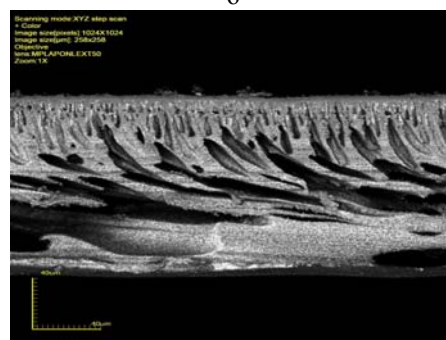
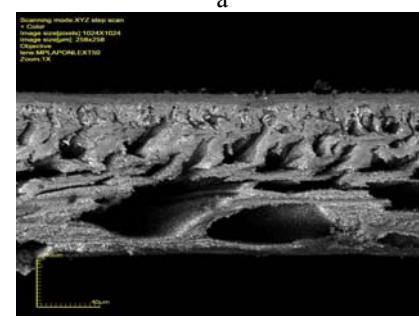
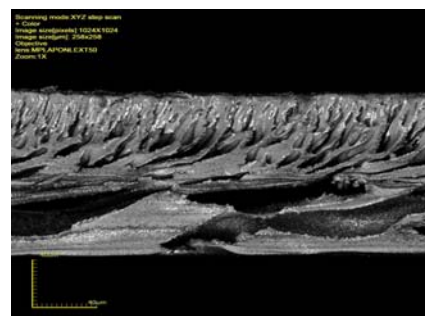


Рис. 1 – Воздействие ННТП на полиэфирсульфоновую мембрану пористостью 10 кДа: а) срез контрольного образца; б) срез мембраны после очистки сточных вод предприятия; в) срез регенерированной мембраны в ННТП (в режиме U=2 кВ, t=5 мин, газ: аргон-воздух (70:30)).



Рис. 2 – Смачиваемость полиэфирсульфоновой мембраны 30 кДа

Из диаграммы (рис. 2) видно, что после очистки сточных вод мехового предприятия,

полиэфирсульфоновая мембрана 30 кДа имеет низкий показатель смачиваемости. Благодаря воздействию ННТП, отработанные мембраны увеличили показатель смачиваемости относительно контрольного образца, регенерированные мембраны стали более гидрофильными.

Испытание на растяжение до разрыва проводилось по стандартному методу. Для этого готовилось 3 образца, размеры образцов 60х350 мм при рабочих размерах 50х200 мм. Испытание проводилось на разрывной машине Inspekt mini TR – 3kN.

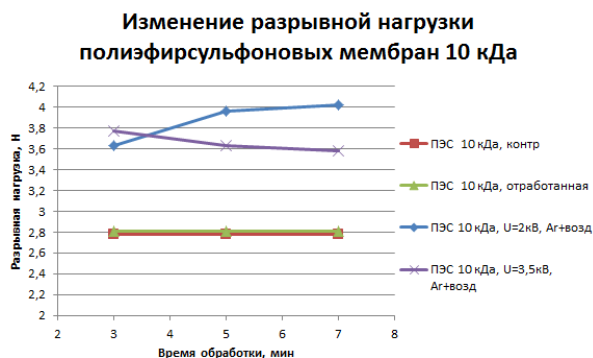


Рис. 3 – Изменение разрывной нагрузки полиэфирсульфоновой мембраны 10 кДа

Из диаграммы (рис. 3) видно, что регенерированная в ННТП мембрана 10 кДа в режиме U=2 кВ с плазмообразующим газом аргон-воздух повысила свою прочность. Благодаря обработке в плазме, мембраны улучшают свои эксплуатационные свойства.

Заключение

В результате изучения физико-механических свойств регенерированных в ННТП полимерных мембран установлено, что плазма

позволяет разрушать химические связи загрязняющего вещества и модифицировать мембрану, что позволяет многократно регенерировать мембрану без опасения на ее разрушение.

Экспериментально было доказано, что обработка полиэфирсульфоновых мембран пористостью 10 кДа и 30 кДа приводит к очистке поверхности мембран и ее селективного слоя. Под воздействием ННТП мембраны повышают свои селективные и эксплуатационные свойства.

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. М. Мулдер, *Введение в мембранную технологию*. Мир, Москва, 1999. 514 с.
2. И.Б. Рейдерман., В.А.Константинов, О.М. Флисюк, *Экология и промышленность России*, 11, 29-32 (2010).
3. И.Г. Шайхиев, С.В. Степанова, С.М. Трушков, И.Ш. Абдуллин, *Вестник Казанского технологического университета*, 13, 129-136 (2011).
4. С.В. Степанова, В.В. Доможиров, И.Г. Шайхиев, И.Ш. Абдуллин, *Известия Академии промышленной экологии*, 2, 78-83 (2002)
5. И.Ш. Абдуллин, Р.Г. Ибрагимов, В.В. Парошин, О.В. Зайцева, *Вестник Казанского технологического университета*, 13, 36-41 (2012).
6. И.Ш. Абдуллин, Р.Г. Ибрагимов, В.В. Парошин, О.В. Зайцева, *Вестник Казанского технологического университета*, 15, 76-84 (2012).