

Исследование физико-химических свойств модифицированных полисульфонных мембран при удалении фенола из водных растворов

Красильников Илья Олегович

Сотрудник

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Институт биотехнологии, пищевой и химической инженерии, Барнаул, Россия

E-mail: ilyakrasik.russia@gmail.com

Аннотация: исследована и оценена эффективность очистки водных растворов от фенола с применением полисульфоновых мембран марки ОРМ, проведена их модификация. Экспериментально установлена зависимость селективности и проницаемости модифицированных полисульфонных мембран от рабочего давления. Полученные данные подтверждают перспективность внедрения рассматриваемых мембран в системы очистки промышленных сточных вод при оптимальных рабочих параметрах.

Ключевые слова: фенол, рабочее давление, мембрана, очистка сточных вод, селективность.

Фенол представляет собой высокотоксичное соединение, широко распространённое в промышленных сточных водах (химическая, нефтеперерабатывающая, фармацевтическая отрасли). Его предельно допустимая концентрация (ПДК) в водоёмах рыбохозяйственного значения составляет 0,001 мг/л, что требует высокоэффективных методов очистки [1].

Для удаления фенольных соединений из сточных вод используется ряд технологий, например, адсорбция, окисление, эвапорация, мембранные и биологические методы. Мембранные технологии, в частности использование полисульфонных мембран, представляют перспективное направление благодаря сочетанию высокой селективности, механической прочности и химической стойкости [2]. Кроме того, мембранные технологии отличаются универсальностью и комплексностью очистки. Они позволяют одновременно очищать воду от загрязнений и концентрировать компоненты для их утилизации или повторного использования. Модификация таких мембран позволяет целенаправленно улучшать их эксплуатационные характеристики для эффективного удаления фенола. [3].

Не все производимые полисульфонные мембраны достаточно эффективно справляются с очисткой воды от фенола [4]. Для придания новых свойств мембранам можно использовать химическую обработку их поверхности. Одним из активных агентов для этих целей может выступать диоксид азота, который представляет собой высокореакционный газ [5]. Он, взаимодействуя с материалом полисульфонной мембраны, может присоединять к её поверхности новые азотсодержащие функциональные группы. Модификация диоксидом азота существенно изменяет полярность и поверхностный заряд мембраны [6]. Модифицирование мембран путем нанесения хитозана на поверхность позволяет повысить селективность выделения фенола из воды [7].

В рамках эксперимента авторы проводили модифицирование полисульфонных мембран марки ОРМ31К двумя способами. Первый заключался в нанесении на поверхность мембраны слоя хитозана в низкоконцентрированной органической кислоте. В качестве модификатора был выбран хитозан, так как он демонстрирует высокую способность к очистке водных сред от фенола благодаря комплексу физико-химических и структурных свойств [8]. Модифицирующий раствор подавался под давлением на поверхность мембраны, что способствовало проникновению молекул хитозана в структуру материала и их задержанию на поверхности мембраны. Таким образом формировался тонкий селективный барьер толщиной до 0,01 мм.

Второй способ заключался в обработке поверхности полисульфонной мембраны оксидом азота (IV). В процессе нитрования ароматических колец группа NO_2 встраивается в систему ароматического фрагмента полисульфона, формируя связи ($\text{C}-\text{NO}_2$); кроме того, возможна окислительная деструкция оксидом азота (IV), который разрывает слабоустойчивые связи (в частности, $\text{C}-\text{H}$ в алкильных фрагментах), внедряя кислородсодержащие функциональные группы.

Для исследования транспортных характеристик модифицированных полисульфонных мембран модельный водно-фенольный раствор с начальной концентрацией фенола 50 мг/л подавался тангенциально над поверхностью мембраны. Рабочее давление устанавливалось вручную от 6 до 13 атм. На разных этапах отбирали пробы пермеата, фиксировалось время отбора концентрацию фенола в пробе. Площадь поверхности мембранного разделения составляла 0,0028 м².

Данные, полученные для мембраны ОРМ31К, представлены на рисунке 1.

Рисунок 1 - Зависимость селективности мембраны ОРМ31К от рабочего давления

Согласно данным, приведённым на рисунке 1, исходная мембрана при минимальном давлении в исследуемом диапазоне (6 атм) демонстрирует не высокую селективность разделения фенольного раствора (26 %). При повышении давления до 13 атм наблюдается снижение селективности до 2,5 %, свидетельствующее об ухудшении разделительных свойств мембраны под действием возрастающей гидравлической нагрузки.

Модификация мембраны ОРМ31К хитозаном обеспечивает значительное повышение селективности: при 6 атм - до 62 % (в 2,4 раза выше исходного), при 13 атм - до 48 % (в 19,2 раза выше исходного).

Обработка оксидом азота [U+202F] (IV) привела к существенному повышению селективности мембраны марки ОРМ31К по фенолу во всем диапазоне рабочих давлений: 98 % при 6 атм и 97% при 13 атм.

На рисунке 2 представлены зависимости проницаемости мембраны ОРМ31К от рабочего давления. Для исходной немодифицированной мембраны зафиксировано увеличение проницаемости с 225 мл/(мин•м²) при [U+202F] 6 атм до [U+202F] 315 мл/(мин•м²) при 13 атм, что, вероятно, обусловлено усилением конвективного потока через пористую структуру при возрастании гидравлической нагрузки.

Модификация хитозаном привела к существенному снижению проницаемости на всём исследованном диапазоне давлений: при [U+202F] 6 атм проницаемость составила 80 [U+202F] мл/а при 13 атм - [U+202F] 180 мл/(мин•м²), что соответственно в 2,8 и в 1,8 раза ниже значений исходной мембраны при аналогичных нагрузках. Такое уменьшение проницаемости можно объяснить формированием слоя хитозана, частично блокирующего поры и создающего дополнительный диффузионный барьер.

Рисунок 2 - Зависимость проницаемости мембраны ОРМ31К от рабочего давления

Наиболее значительное снижение проницаемости наблюдалось после модификации оксидом азота (IV): всего 20 мл/(мин•м²) при 6 атм и [U+202F] 50 мл/(мин•м²) при [U+202F] 13 атм, то есть в 11,3 и в 6,3 раза ниже соответствующих показателей исходной мембраны. Такое снижение проницаемости, вероятно, связано с тем, что при химическом модифицировании поверхности с образованием нитрозо-/нитрогрупп происходит сужение эффективного диаметра пор, что тормозит транспорт вещества через мембрану.

Результаты эксперимента показали перспективность использования мембранных технологий в области разделения водно-фенольных растворов. Таким образом, модификация мембраны ОРМ31К существенно повышает её эффективность в удалении фенола, причём обработка оксидом азота (IV) демонстрирует наиболее стабильные и высокие показатели селективности, открывая перспективы для внедрения в системы очистки промышленных сточных вод, что способствует созданию устойчивых мембранных материалов для инже-

нерной защиты окружающей среды.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Подолина, Е. А. Адсорбционно-хроматографическое определение фенолов в водных растворах / Е. А. Подолина, Н. Г. Синельникова, В. М. Мухин, М. А. Ханина // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2025. - Т. 25, № 6. - С. 920–929. - DOI: 10.17308/sorpchrom.2025.25/13576.
2. Sas, O. G. Removal of phenolic pollutants from wastewater streams using ionic liquids / O. G. Sas, P. B. Sánchez, B. González, Á. Domínguez // Separation and Purification Technology. — 2020. — Vol. 236. — Art. 116310. — ISSN 1383-5866.
3. Islam I.U, X. Hu, Shang J., Ashraf M.A., Ali T., Aslam A.A., Li S., Li D., Nazir M.S., Wang X., Yabalak E. MOF and MOF-based membranes: promising solutions for pharmaceutical wastewater treatment // Journal of Materials Science. 2025. V. [U+202F]60. P. [U+202F]3634–3662.
4. Красильников, И. О. Изучение процесса очистки воды от фенола на композитных мембранах / И.О.Красильников, В.А. Сомин// Промышленные процессы и технологии. 2025. Т. 5, № [U+202F]3(17). С. 47–57. DOI: 10.37816/2713-0789-2025-5-3(17)-47-57
5. Low, M. J. D. Reaction of NO₂ with carbon and with polymeric materials / M. J. D. Low, A. G. Severdia // Journal of Catalysis. – 1983. – Vol. 81, No. 2. – P. 363–373. – DOI: 10.1016/0021-9517(83)90180-2.
6. Elimelech, M. Measuring the zeta (electrokinetic) potential of reverse osmosis membranes by a streaming potential analyzer / M. Elimelech, W. H. Chen, J. J. Waypa // Desalination. – 1994. – Vol. 95, No. 3. – P. 269–286. – DOI: 10.1016/0011-9164(94)00065-4.
7. Зефиоров, В. В. Модификация мембраны Нафион с помощью раствора хитозана в угольной кислоте под давлением / В. В. Зефиоров, В. Е. Сизов, М. О. Галлямов // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2021. – Т. 63, № 5. – С. 326-331. – DOI 10.31857/S2308113921050181.
8. Шайхиев И. Г., Свергузова С. В., Ушакова Н. А., Сапронова Ж. А., Воронина Ю. С. Хитин и хитозан из личинок *hermetia illucens*: получение, свойства и перспективы использования // Экономика строительства и природопользования. 2022. №3 (84). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/hitin-i-hitozan-iz-lichinok-hermetiaillucens-poluchenie-svoystva-i-perspektivy-ispolzovaniya> (дата обращения: 01.04.2026).