

УДК 67

ФАЗОИНВЕРСИОННЫЙ МЕТОД ОЦЕНКИ АНИЗОТРОПИИ МИКРОФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН

¹Панов Ю.Т., ²Тарасов А.В., ³Ильин М.И., ¹Федотов Ю.А., ¹Куликов И.М.,
¹Лепешин С.А., ¹Ермолаева Е.В.

¹ФГБОУ ВПО «Владимирский государственный университет
им. Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых» (ВлГУ), Владимир;

²ООО НПП «Технофильтр», Владимир;

³ЗАО «Полицелл», Владимир, e-mail: om.tf@mail.ru

Проведен анализ существующих в настоящее время методов исследования анизотропии мембран. Установлено, что фитильный тест (диффузия чернил через мембрану) не пригоден для оценки анизотропных свойств полиамидных микрофильтрационных мембран из-за их малой степени анизотропности и небольшой толщины. Получены электронные микрофотографии среза и двух поверхностей мембраны, по которым можно проводить качественную оценку анизотропности. Разработан метод оценки анизотропии мембран на примере микрофильтрационных полиамидных мембран по соотношению потоков загрязненной воды с обеих сторон мембраны. На примере фильтрации водопроводной воды с использованием микрофильтрационных полиамидных мембран с различным размером пор показано, что производительность мембран в диапазоне пор 0,15–0,45 мкм зависит от направления потока воды к поверхности мембраны. Приведены эмпирические формулы для оценки анизотропии мембран. Показано, что с увеличением размера пор анизотропия полиамидных мембран уменьшается, и при размере пор больше 0,65 мкм анизотропия полностью отсутствует. Данный метод может быть использован как экспресс-метод выбора рабочей поверхности анизотропной мембраны.

Ключевые слова: микрофильтрация, полиамиды, кинетика, анизотропия

PHASEINVERSION APPROACH TO THE ASSESSMENT OF MICROFILTRATION MEMBRANES ANISOTROPY

¹Panov Y.T., ²Tarasov A.V., ³Ilyin M.I., ¹Fedotov Y.A., ¹Kulikov I.M.,
¹Lepeshin S.A., ¹Ermolaeva E.V.

¹Vladimir State University named after Alexander and Nickolay Stoletovs (VLSU), Vladimir;

²Research and Manufacturing Plant «Technofilter» Ltd., Vladimir;

³«Polysell» private company, Vladimir, e-mail: om.tf@mail.ru

Current methods of membranes anisotropy testing were analysed. It was found that capillary test (diffusion of toner through the membrane) was not suitable for the assessment of anisotropic behavior of microfiltration polyamide membranes because of their low anisotropy and shallow thickness. Electron micrographs of the membrane cross-section and two surfaces were taken to provide qualitative assessment of anisotropy. Approach to the assessment of membranes anisotropy based on the ratio of waste water flows on membrane both sides is developed. Microfiltration polyamide membranes are taken as an example. Tap water treatment with microfiltration polyamide membranes having different pore dimensions is used to show dependence of membrane performance on water flow direction to the membrane surface, pore dimensions ranging from 0,15 to 0,45 μm . Empirical equation for membranes anisotropy assessment is introduced. It is shown that enlargement of pores results in decreasing anisotropy of polyamide membranes, when pores are more than 0,65 μm there is no anisotropy. This approach can be used as express method when choosing anisotropic membrane working surface.

Keywords: microfiltration, polyamides, kinetics, anisotropy

Полиамидные мембраны ввиду обладания ими целым комплексом ценных свойств (высокая прочность, эластичность, гидрофильность и т.д.) относятся к одним из основных материалов в современной мембранной технологии. Однако до сих пор некоторые практически важные аспекты их использования до конца не выяснены. Это в первую очередь относится к структурным характеристикам мембран, которые в свою очередь в значительной мере определяют их эксплуатационные и, в частности, порометрические показатели.

Эпоха анизотропных асимметричных мембран началась с 1959 г., после того как Лоеб и Соурираджан получили качественно

новые ацетатцеллюлозные мембраны [8]. Их появление обеспечило бурное развитие процесса обратного осмоса, в особенности в процессах обессоливания воды.

Отличительной особенностью этих мембран является анизотропия их структуры, состоящая из тонкого плотного поверхностного слоя и более пористого нижнего слоя, выполняющего функцию подложки.

Следующие анизотропные мембраны из нецеллюлозного материала – полиамида – были разработаны в фирме Дюпон в 1969 г.[6]. Они нашли широкое применение для задач обессоливания слабосоленых вод, а также морской воды в различных установках. Модульные установки на основе

этих мембран в виде полых волокон с успехом используются до настоящего времени.

Практически с начала производства анизотропных мембран возникла необходимость создания метода исследования их структуры. Для этих целей в разное время использовались различные методы исследования, такие как жидкостная и газовая порометрия, растровая электронная и атомно-силовая микроскопия и т.д.. Данные, получаемые с помощью этих методов, являются достаточно информативными, однако, по нашему мнению, желательна иметь возможность получать оценочные характеристики структуры мембран, в частности, их анизотропию (асимметричность), в произ-

водственном процессе, т.е. непосредственно в процессе фильтрации.

Целью данной работы являлась разработка метода оценки анизотропии мембран на примере микрофильтрационных полиамидных мембран.

Материалы и методы исследования

В исследования использовались мембраны полиамидные производства ООО НПП «Технофильтр» с характеристиками, приведенными в табл. 1.

Фильтрацию проводили на фильтровальной ячейке диаметром 142 мм, разработанной ООО НПП «Технофильтр»[5].

В испытаниях использовали водопроводную воду г. Владимира.

Усреднённые показатели воды приведены в табл. 2.

Таблица 1

Характеристики мембран марки ММК

Размер пор, мкм	0,15	0,20	0,30	0,45	0,65
Начальная производительность по дистиллированной воде при P = 0,1 МПа, см ³ /см ² мин	6,0	10,0	14,0	22,0	45,0
Давление проскока пузырька воздуха, МПа	0,43	0,37	0,33	0,24	0,16
Прочность при растяжении, МПа, не менее	6,0	5,5	4,5	4,0	3,5
Удлинение при разрыве, % в пределах	25 – 30	20 – 25	17 – 20	15 – 18	10 – 14

Таблица 2

Показатели качества водопроводной воды г. Владимира

Мутность, мг/л	Цветность, град.	Сухой остаток, мг/л	Общая жесткость, мг экв/л	Железо общее, мг/л	ХПК, МГО ₂ /л
16,0	48,0	300,0	4,8	0,33	14,0

В фильтровальную ячейку исходная вода из расходной ёмкости подавалась с помощью перистальтического насоса марки Master flex.

Электронные микрофотографии получены с использованием микроскопов Feonom Professional и Микромед 3 Professional.

Результаты исследования и их обсуждение

Вопросам теории и практики микрофильтрации различных жидких сред посвящено достаточно много работ. Теоретические основы микрофильтрации, как правило, основываются на теории традиционной фильтрации [4]. При этом для всех теоретических подходов характерным является существование ряда допущений [3]. Одним из основных допущений является тезис о том, что мембраны и, в частности, микрофильтры можно представить в виде среды с одинаковыми сквозными цилиндрическими порами. Наверное, это предположение можно считать в некоторой мере справедливым по отношению к трековым мембранам. Мембраны, которые получают инверсионным способом, особенно путем осаждения полимера из раствора, когда при

формировании с одной стороны находится осадитель, а с другой твердая поверхность, имеют гораздо более сложную структуру. Так, известно, что полиамидные микрофильтрационные мембраны характеризуются губчатым строением, которое невозможно описать аналитически.

Применение порометрических и электронно-микроскопических методов зачастую дает наглядные и информативные результаты, однако их использование ограничено вследствие дороговизны используемого оборудования, сложности и значительной длительности проведения анализа. В этой связи большой интерес представляют различные методы экспресс-анализа. Так, достаточно простая и наглядная методика оценки морфологии анизотропной мембраны представлена в книге Кестинга Р.Е. [2]. Методика получила название фитильного теста. Собственно метод состоит в том, что наполненный чернилами капилляр-перо приводят в соприкосновение с какой-либо стороной мембраны и чернилам дают протечь в мембрану. Круглые пятна неровного диаметра на разных сторонах мембраны

указывают на ее анизотропность, а в случае ее изотропности чернильные пятна будут иметь одинаковые размеры. Степень анизотропности (СА) мембраны определяется количественным соотношением размера пор с грубой стороны (где они широкие) к размеру пор с тонкой стороны (где они узкие):

СА < 2 анизотропные;

СА = 3 умеренно анизотропные;

СА = 5 сильно анизотропные.

Нами были проведены эксперименты по определению возможности использования фитильного теста для оценки анизотропии микрофильтрационных полиамидных мембран с эффективным размером пор от 0,15 до 1,2 мкм и толщиной от 80 до 120 мкм. Все эти опыты не при-

вели к положительному результату, так как размер пятна образующегося на обратной стороне мембраны в результате диффузии чернил практически не отличался от размера исходного пятна. При этом даже небольшая разница в размерах, наблюдаемая в начале эксперимента, исчезала при увеличении времени экспозиции. Не привело к заметным улучшениям и проведение эксперимента с использованием мембран с увеличенной толщиной (до 150 мкм). По-видимому, этот метод в качестве экспресс-анализа полиамидных микрофильтрационных мембран не пригоден.

На следующем этапе исследования нами был использован метод электронной микрофотографии [7].

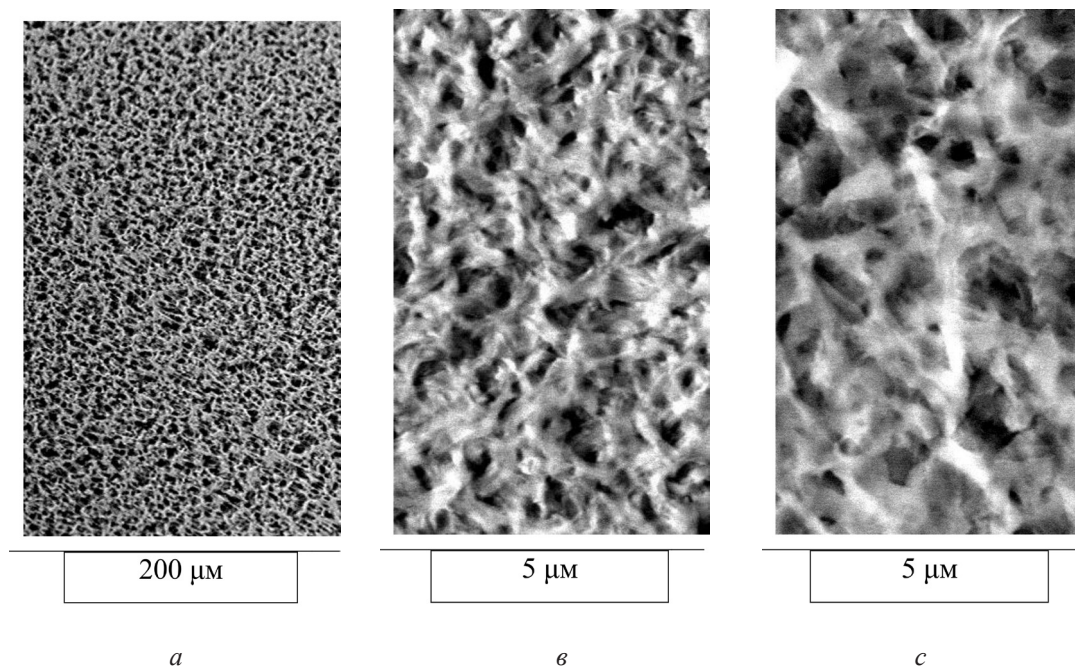


Рис. 1. Электронные микрофотографии полиамидных микрофильтрационных мембран: а – срез мембраны ММК-0,2; в – верхняя поверхность мембраны; с – нижняя поверхность мембраны

На рис. 1. приведены электронные микрофотографии среза и двух поверхностей мембраны ММК-0,2. Анализ полученных микрофотографий показывает, что фотография среза мембраны не позволяет даже качественно оценить ее анизотропию. Некоторые различия можно наблюдать при сравнении верхней и нижней поверхностей мембраны: пористость у нижней поверхности заметно выше. Хотя и в этом случае говорить о количественной оценке невозможно.

По-видимому, в полиамидной микрофильтрационной мембране различие фильтрационных свойств определяет ее верхний очень тонкий и более плотный слой.

На рис. 2 представлены результаты исследования кинетики фильтрации водопроводной воды через микрофильтрационную полиамидную мембрану марки ММК – 0,15 при фильтрации с двух сторон этой мембраны. Как видно из рис. 2, обе кривые имеют традиционный характер, при этом производительность с одной стороны (q_1) мембраны более чем в два раза превышает производительность для обратной поверхности (q_2). На рис. 3 представлены те же зависимости в логарифмических координатах. При логарифмировании обе кривые преобразуются в ломаные линии, состоящие из двух участков. Первый участок

(начало фильтрации), по-видимому, можно отнести к процессу осаждения коллоидных частиц в порах мембраны, а второй

участок – к осаждению загрязняющих частиц на поверхности мембраны и фильтрацию через весь осадок.

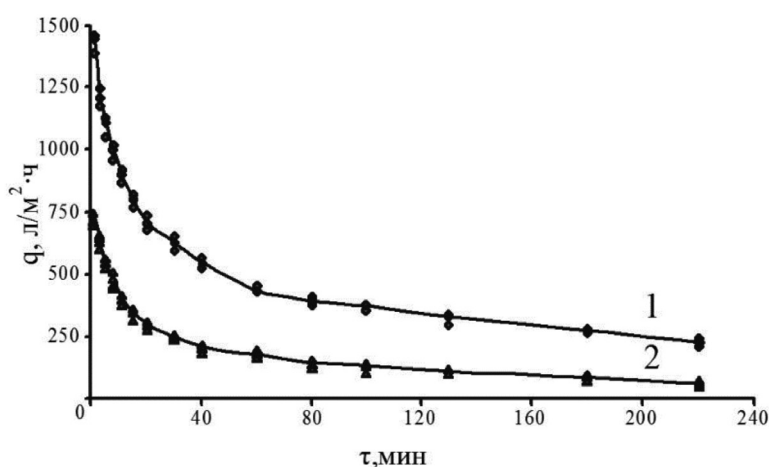


Рис. 2. Кинетика фильтрации водопроводной воды через мембрану ММК – 0,15. q – производительность мембраны, τ – время фильтрации; 1 – исходная вода подается на поверхность с внешней стороны намотки рулона; 2 – поток воды подается на противоположную сторону мембраны. Испытания проведены при $\Delta P = 0,1$ МПа, $T = 20^\circ\text{C}$

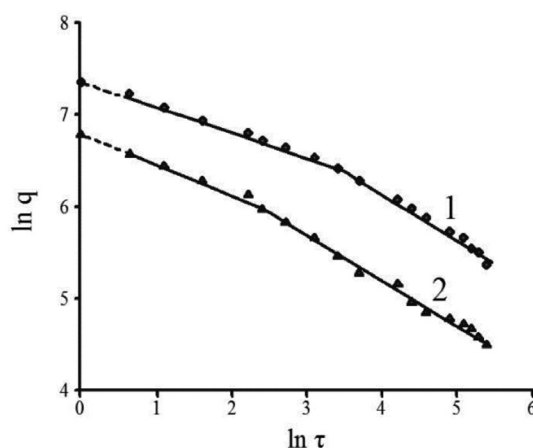


Рис. 3 Кинетика фильтрации водопроводной воды через мембрану ММК – 0,15 (в логарифмических координатах)

В связи с тем что в начале фильтрации реальных водных сред производительность мембран, в том числе микрофильтров, резко снижается, ее показатели в этот момент имеют большую погрешность. Реальные результаты могут быть получены спустя некоторое время после начала процесса. Производительность мембран при меньшем времени фильтрации можно оценить путем экстраполяции первого линейного участка логарифмической зависимости к нулевому времени (на рис. 3 обозначено штриховыми линиями). Отрезок, отсекаемый на оси абсцисс, можно считать соответствующим производитель-

ности незагрязненной мембраны, а соотношение величин производительности мембраны при фильтрации «загрязненной воды» может быть мерой (показателем) анизотропности.

Обработка экспериментальных данных кинетики фильтрации дает следующие эмпирические выражения. Для участков кривой с большим потоком эмпирические выражения имеют вид:

$$q_1 = \begin{cases} 1800\tau^{-0,3} & 1 \leq \tau \leq 33 \\ 626\left(\frac{\tau}{33}\right)^{-0,5}, \text{ где} & 33 \leq \tau \leq 660 \end{cases}$$

а для обратной стороны мембраны:

$$q_2 = \begin{cases} 860\tau^{-0,3} & 1 \leq \tau \leq 12 \\ 400\left(\frac{\tau}{12}\right)^{-0,5}, \text{ где} & 12 \leq \tau \leq 660 \end{cases}$$

Важно отметить, что показатель $(-0,5)$, обнаруженный нами на втором участке филь-

трации, является характерным для фильтрации жидкости через слой осадка [1].

В целях оценки влияния размера пор на величины потоков фильтрата и анизотропию мембран эксперимент был расширен до диапазона пор мембран 0,15–0,65.

В табл. 3 приведены результаты экспериментов.

Таблица 3

Влияние эффективного размера пор на анизотропию мембран ММК*

Размер пор, мкм	0,15	0,20	0,30	0,45	0,65
q_1 , л/м ² ч	1580	2700	4374	3874	14700
q_2 , л/м ² ч	892	1560	3200	3320	14700
q_1/q_2	1,8	1,7	1,4	1,2	1,0

Примечание. * температура исследования – 20 °С, давление – 0,1 Мпа.

Полученные данные свидетельствуют о том, что величины потоков с увеличением размера пор повышаются, причем поток с «обратной» стороны мембраны растет сильнее, а на мембранах ММК – 0,65 они становятся равными, т.е. можно говорить в этом случае об отсутствии анизотропии.

Выводы

1. Предложен фазоинверсионный метод оценки анизотропии микрофильтрационных мембран по соотношению потоков загрязненной, например, водопроводной, воды с различных сторон мембраны. С помощью этого метода целесообразно выбирать рабочую поверхность мембран.

2. Установлено, что микрофильтрационные мембраны с эффективным размером 0,65 и выше имеют одинаковые производительности вне зависимости от стороны испытания.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 14–08–97511.

Список литературы

1. Жужиков В.А. Фильтрация: теория и практика разделения суспензий. – М.: Химия, 1980. – С. 395.
2. Кестинг Р.Е. «Синтетические полимерные мембраны структурный аспект». – М.: Химия, 1991. – С. 276.
3. Поляков В.С. Теоретические основы химической технологии. – 1998. Т. 32, № 1. – С. 22–27.
4. Поляков Ю.С., Максимов Е.Д., Поляков В.С. // Теоретические основы химической технологии. – 1999. – Т. 33, №1. – С. 70–80.
5. Тарасов А.В., Федотов Ю.А., Ильин М.Н. // Критические технологии. Мембраны. – 2005. – № 4 (28). – С. 41–45.

6. Hoehn H.H., Materials Science of Synthetic Membranes. ACS Symposium Series, Washington 1985. – № 269 – p. 81.

7. Kim N., Kim C., Lee V. // Desalinacion. – 2008. – V. 233. – P. 218–226.

8. Sourirajan S. Reverse Osmotic Acad. Press H-V., 1970.

References

1. Zhuzhikov V.A. Fil'trovaniye: teoriya i praktika razdeleniya suspenzij. – M.: Himija, 1980. p. 395.
2. Kesting R.E. «Sinteticheskie polimernye membrany strukturnyj aspekt» – M.: Himija, 1991. p. 276.
3. Poljakov V.S. Teoreticheskie osnovy himicheskoj tehnologii. 1998. T. 32, no 1. pp. 22–27.
4. Poljakov Ju.S., Maksimov E.D., Poljakov V.S. // Teoreticheskie osnovy himicheskoj tehnologii. 1999. T. 33, no 1. pp. 70–80.
5. Tarasov A.V., Fedotov Ju.A., Il'in M.N. // Kritischeskie tehnologii. Membrany. 2005. no 4 (28). pp. 41–45.
6. Hoehn H.H., Materials Science of Synthetic Membranes. ACS Symposium Series, Washington 1985. no 269. p. 81
7. Kim N., Kim C., Lee V. // Desalinacion. 2008. V. 233. pp. 218–226.
8. Sourirajan S. Reverse Osmotic Acad. Press H-V., 1970.

Рецензенты:

Кухтин Б.А., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой химии, ФГБОУ ВПО «Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых», г. Владимир;

Бурмистров В.А., д.х.н., профессор, ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет», г. Иваново.

Работа поступила в редакцию 16.12.2014.