

# Получение наноструктурных мембран на основе металлических сеток разных размеров с определенным типом смачиваемости

Б. Бакболат<sup>1,2\*</sup>, Ф. Султанов<sup>1,2</sup>, Ч. Даулбаев<sup>1,2</sup>, К. Тастанбек<sup>1</sup>, А. Айткабылова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, пр. аль-Фараби 71, Алматы, Казахстан

<sup>2</sup>Институт проблем горения, ул. Богенбай батыра 172, Алматы, Казахстан

Дата поступления:  
28 сентября 2018

Принято на печать:  
11 октября 2018

Доступно онлайн:  
6 ноября 2018

УДК 54.053

## АННОТАЦИЯ

Данная работа заключается в получении наноструктурных мембран на основе сетки из нержавеющей стали с определенным размером для разделения воды и органических жидкостей. Очистка сточных вод от органических загрязнителей является важным процессом в связи с увеличением спроса на чистую воду. Мембранные процессы разделения все чаще становятся альтернативным методом разделения воды и органических жидкостей. В работе описан метод получения наноструктурных мембран с определенным типом смачиваемости, а также исследования его эффективности.

*Ключевые слова:* мембраны, гидрофильность, олеофобность, металлическая сетка.

## 1. Введение

Технология мембранного разделения является одной из новых высокоэффективных технологий, которая быстро развивается в последние десятилетия. Данный метод разделения широко используется в химической, текстильной, фармацевтической, пищевой, электронной и других отраслях промышленности. Преимущества мембранной технологии заключаются в том, что она работает без добавления химических веществ, более низкое потребление энергии, проста в использовании, имеет хорошо организованные технологические процессы, высокая эффективность разделения и отсутствие загрязнения [1].

Мембранное разделение является более эффективным по сравнению с обычными методами, при этом эффективность полностью зависит от природы самой мембраны. Процесс разделения очень прост: мембрана действует как полупроницаемый слой между двумя фазами и регулирует транспортировку веществ между ними. Например, если пропускать воду через мембрану, она способна захватывать взвешенные твердые и другие вещества. Благодаря этому мембраны демонстрируют большую эффективность в получении технологической чистой воды из подземных, поверхностных или сточных вод.

Мембранные процессы разделения все чаще становятся альтернативным методом разделения нефти и воды [2]. Мембранное разделение в основном зависит от трех основных принципов:

адсорбция, просеивание и электростатические явления. Механизм адсорбции соотносится с растворенными и мембранными гидрофобными взаимодействиями. Мембранные процессы, управляемые давлением, в основном состоят из микрофльтрации, ультрафльтрации, нанофльтрации и обратного осмоса. Они представляют собой концептуально сходные процессы, но ключевым отличием является размер поверхности пор мембран, который как показано в таблице 1, определяет их применение [3]. Известно, что тип смачиваемости поверхности мембран играет существенную роль в разделении нефтесодержащих сточных вод. Варьирование супергидрофобно-суперолеофильной или супергидрофильно-суперолеофобной смачиваемостью поверхности мембраны для разделения нефти и воды является очень эффективным. Смачиваемость поверхности мембраны зависит от ее поверхностной свободной энергии и геометрической структуры поверхности [4].

Поверхностная модификация мембраны включает в себя прикрепление или связывание некоторых дополнительных взаимодействий для повышения производительности мембраны. Модификация поверхности мембраны может проводиться как физическими, так и химическими методами. Облучение ионным пучком [5], плазменное облучение [6] и осаждение из паровой фазы [7] являются физическими методами модификации поверхности. В то время как к химическим методам относятся обработка поверхности мето-

\*Ответственные авторы  
E-mail: boss\_carter@mail.ru (Б. Бакболат)

**Таблица 1**

Процессы мембранного разделения и их характеристики [3]

Тип пор (размер пор, нм)	Тип мембран (размер пор, нм)	Вид	Размеры (нм)
Макропоры (>50)	Микрофильтрация (50-500)	Дрожжи и грибы Бактерии Нефтяные эмульсии	1000 – 10.000 300 – 10.000 100 – 10.000
Мезопоры (2-50)	Ультрафильтрация (2-50)	Коллоидные твердые вещества Вирусы Протеин/полисахариды Гумины/нуклеиновые кислоты	100 – 1000 30 – 300 3 – 10 <3
Микропоры (0,2-2)	Нанофильтрация ( $\leq 2$ ) Обратный осмос (0,3-0,6)	Обычные антибиотики Органические антибиотики Неорганические ионы Вода	0,6 – 1,2 0,3 – 0,8 0,2 – 0,4 0,2

дами прививки, покрытия и т.п. [8]. Загрязнение мембраны, являющееся основным недостатком процесса мембранного разделения, может быть в некоторой степени ослаблено с помощью модификации поверхности.

При получении мембран основное внимание уделяется на создание супергидрофобных/суперолеофильных свойств на их поверхности. Такие мембраны были получены на основе различных материалов: композитные мембраны на основе углерода [9], керамические мембраны [10] и мембраны на металлической сетке [11]. Эти мембраны имеют высокую эффективность разделения сточных вод загрязненных нефтепродуктами. Это объясняется тем, что супергидрофобная поверхность отталкивает воду, а суперолеофильность способствует быстрому поглощению органической жидкости. Благодаря таким свойствам данные мембраны имеют широкую применимость в разных сферах промышленности. Так например, в работе ученых говорится о создании супергидрофобной/суперолеофильной мембраны на металлической основе. Ее эффективность разделения нефти и воды составило 99,85%.

Таким образом, технология разделения с помощью мембран является одной из перспективных технологий в очистке нефтяных сточных вод. Как показывают результаты исследований, процесс мембранного разделения экономически эффективен по сравнению с другими коммерческими методами. Некоторые типы мембран были протестированы в крупных масштабах с доказательством того, что мембранное разделение применимо для коммерческих целей.

## 2. Экспериментальная часть

Применяемые для реализации проекта химические реактивы, в частности полидиаллилдиметиламмоний хлорид (ПДДАХ) (средняя молекулярная масса равна 100000 гр/моль, 35% водного раствора), наночастицы кремния (0,5 мкм), аммониевая соль пентадекафтороктановой кислоты, были куплены в Sigma Aldrich. Приобретенные химические вещества использовались без дополнительной очистки.

Синтез мембран определенного типа смачиваемости состоит из 4-х основных стадий:

1. Приготовление гидрофильно-олеофобного состава для покрытия сеток;
2. Ультразвуковая чистка сеток в органических жидкостях;
3. Покрытие сеток гидрофильно-олеофобным составом методами погруженного покрытия и распыления;
4. Сушка сформированных мембран.

Для получения гидрофильно-олеофобизирующего состава наночастицы кремния (0,1 гр) диспергировали в водном растворе ПДДАХ (35 мл, 1 мг/мл) посредством ультразвуковой обработки в течение 30 мин.

После создания гомогенной дисперсии наночастиц кремния в растворе ПДДАХ, к ней по каплям добавляли 8 мл 0,1 М раствора аммониевой соли пентадекафтороктановой кислоты при постоянном перемешивании. При достижении определенной концентрации аммониевой соли пентадекафтороктановой кислоты в смеси происходило формирование пульпового осадка в виду координации анионов аммониевой соли пентадекафтороктановой кислоты с четвертичными

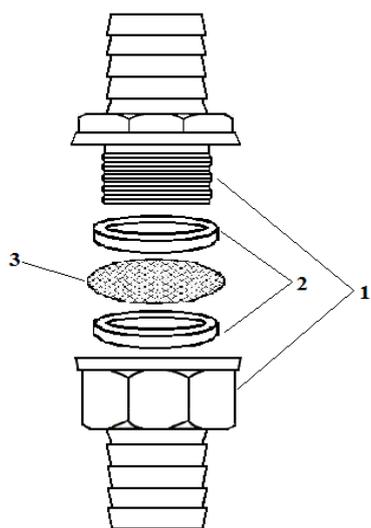


Рис. 1. Установка для определения эффективности разделения воды и органических жидкостей полученными гидрофильно-олеофобными мембранами: 1 – штуцеры; 2 – резиновые уплотнители; 3 – гидрофильно-олеофобная мембрана.

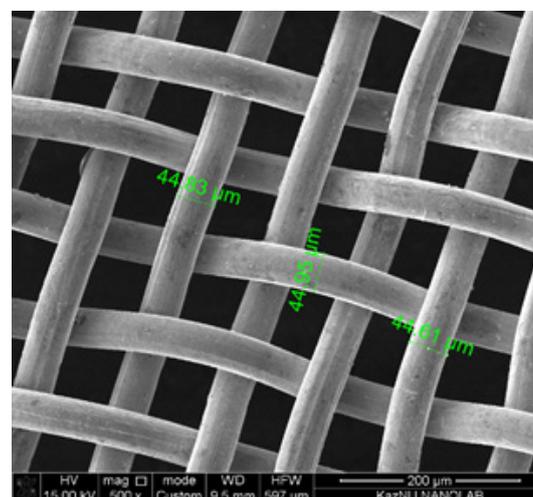
аминными группами ПДДАХ. Полученный осадок промывался многократно дистиллированной водой, после чего высушивался при комнатной температуре.

Определенное количество высушенного сополимера на основе ПДДАХ, пентадекафтороктановой кислоты с добавками наночастиц кремния растворяли в этаноле, после чего полученную смесь наносили на основу – предварительно очищенную металлическую сетку с определенными размерами отверстий методами распыления и погруженного покрытия. Покрытая составом сетка высушивалась при комнатной температуре в течение 2 ч до полного испарения этанола, после чего подвергалась воздействию микроволново-воздушной плазмы (50 Вт) в течение одной минуты с формированием полярных гидрофильных групп на поверхности мембраны для усиления гидрофильно-олеофобного эффекта.

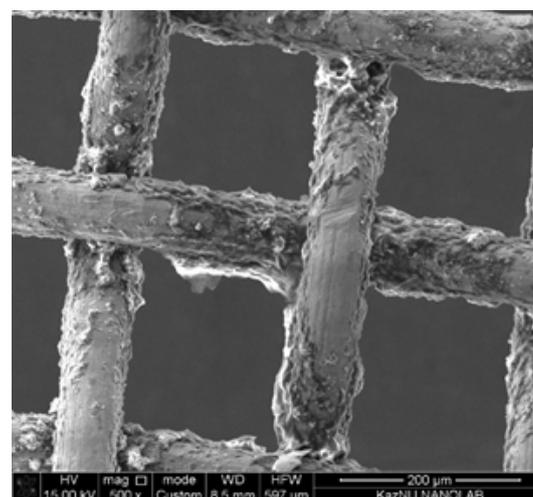
Исследование эффективности разделения воды и органических жидкостей полученными гидрофильно-олеофобными мембранами производили на сборной установке, которая состояла из двух вкручиваемых друг в друга штуцеров и прозрачных трубок, прикрепленных к ним. Обрезанная по внутреннему диаметру штуцеров мембрана помещалась во внутреннюю полость головки штуцера, где снизу и сверху прижималась плотно к стенкам резиновыми уплотнителями. Штуцеры плотно затягивались для обеспечения герметичности всей системы и исключения подтеков (рис. 1.).

Смесь воды и органической жидкости в определенных соотношениях вводилась в собранную систему сверху через прозрачную трубку, после чего происходило расслоение жидкостей по плотностям. В случае использования органических жидкостей меньшей плотности чем у воды, вода располагалась внизу, контактируя с поверхностью мембраны. После полного смачивания поверхности мембраны водой, происходило ее прохождение через мембрану за счет гидрофильности ее поверхности, гравитационных сил и давления столба жидкости. При этом измерялись объем и скорость отделения воды, наличие органических жидкостей в отделенной воде.

Мембрана представляет собой каркас с определенными размерами отверстий, на поверхность которого наносится состав, формирующий определенный тип смачиваемости его поверхности. В



(a)



(б)

Рис. 2. СЭМ снимки поверхности сетки 400 (а) и мембраны на основе сетки 400 (б) покрытой сополимером ПДДАХ/перфтороктановат натрия/SiO<sub>2</sub>.

качестве основы для получения мембраны определенного типа смачиваемости служат сетки из нержавеющей стали с определенным размером отверстий. Для получения мембраны с оптимальными свойствами были выбраны сетки “mesh 100”, “mesh 200” и “mesh 400”.

### 3. Результаты и обсуждение

На рисунке 2а представлен СЭМ снимок сетки размера 400 без покрытия. Из рисунка видно, что размерность сеток в первую очередь определяется диаметром проволоки, из которой она состоит. В ряде сеток 100, 200 и 400 диаметр проволоки снижается от 130 мкм вплоть до 45 мкм, при этом увеличивается плотность их упаковки, что сказывается на снижении размера отверстий сеток. Как видно из рисунка 2б, у мембраны на основе сетки 400, покрытой сополимером ПДДАХ/перфтороктаноат натрия/SiO<sub>2</sub> покрытие представлено равномерной пленкой с наночастицами кремния вдоль всей поверхности. В некоторых местах наблюдается закупоривание отверстий сетки 400, однако большая часть сетки покрыта равномерно с отверстиями шириной до 50 мкм.

Для определения эффективности покрытия основы определенным составом проводили замер угла смачиваемости поверхности полученной мембраны в зависимости от типа жидкости (вода или органическая жидкость). Для этого капля жидкости наносилась на поверхность мембраны, после чего фиксировался угол контакта капли исследуемой жидкости с поверхностью мембраны, значение которого определяло тип смачиваемости полученной мембраны. В таблице 2 представлены данные об углах смачиваемости синтезированных мембран. Из таблицы видно, что мембраны на основе сеток из нержавеющей стали, покрытых сополимером ПДДАХ/перфтороктаноат натрия/SiO<sub>2</sub> проявляют гидрофиль-

**Таблица 2**

Значения углов смачиваемости поверхностей мембран водой и органической жидкостью

Тип основы мембраны	Смачиваемость мембраны в зависимости от состава, органическая жидкость/вода
Сетка 100	- / -
Сетка 200	103 / -
Сетка 400	116 / -

но-олеофобные свойства. При этом наибольшую олеофобность проявляет мембрана 400, которая обладает меньшими размерами отверстий, угол смачивания поверхности сетки 400, покрытой сополимером ПДДАХ/перфтороктаноат натрия/SiO<sub>2</sub> составляет 116°. При этом данные мембраны не задерживают воду, в связи с чем измерение угла смачивания их поверхности каплей воды представляется невозможным.

В таблице 3 представлены усредненные значения прохождения различных типов жидкостей через мембраны на основе сеток из нержавеющей стали (100, 200 и 400), покрытых составом сополимера ПДДАХ/перфтороктаноат натрия/SiO<sub>2</sub>. Из таблицы видно, что при покрытии сетки 100 составом, вода, масло и керосин проходят через данные мембраны с относительно высокой скоростью. Данное явление обусловлено крупным размером отверстий самой сетки 100, из-за которых ее покрытие не изменяет смачиваемость мембраны.

В случае мембраны на основе сетки 200, покрытой сополимером ПДДАХ/перфтороктаноат натрия/SiO<sub>2</sub> скорость прохождения 20 мл воды высокая (4-5 сек), при этом замедляется время прохождения 10 мл масла и керосина вплоть до 10-12 и 14-15 мин, соответственно. При сравнении данных результатов с результатами скорости прохождения жидкостей через сетку 100, можно предположить, что сетка 200, покрытая сополимером

**Таблица 3**

Исследование эффективности разделения органических жидкостей и воды синтезированными мембранами

Тип мембраны	Время прохождения жидкости через мембрану		
	Вода, 20 мл	Масло для вакуумного насоса, 10 мл	Керосин, 10 мл
Сетка 100, покрытая сополимером ПДДАХ/перфтороктаноат натрия/SiO <sub>2</sub>	4-5 сек	18-19 сек	7-8 сек
Сетка 200, покрытая сополимером ПДДАХ/перфтороктаноат натрия/SiO <sub>2</sub>	4-5 сек	10-12 мин	14-15 мин
Сетка 400, покрытая сополимером ПДДАХ/перфтороктаноат натрия/SiO <sub>2</sub>	4-5 сек	20-21 мин	не проходит

ПДДАХ/ перфтороктаноат натрия/SiO<sub>2</sub> проявляет гидрофильно-олеофобные свойства, однако этого недостаточно для возможного их применения в сфере разделения воды и органических жидкостей. При этом сетка 400, покрытая сополимером ПДДАХ/перфтороктаноат натрия/SiO<sub>2</sub> проявляет отличные гидрофильные свойства, скорость прохождения 20 мл воды составляет 4-5 сек (как и у сетки 200), однако при этом, данная мембрана не пропускает через себя керосин. За 40 мин давления столба 10 мл керосина на мембрану, прохождение керосина не наблюдалось. При этом скорость прохождения 10 мл масла увеличилась до 20-21 мин (таблица 3).

Обобщая усредненные данные, представленные в таблице 3 можно сделать заключение, что тип сетки, из нержавеющей стали, а точнее размеры отверстий которыми им характерны, влияют на формирование гидрофильности и олеофобности поверхности. Мембрана на основе сетки 400, покрытая сополимером ПДДАХ/перфтороктаноат натрия/SiO<sub>2</sub> проявляет высокую олеофобность по отношению к менее плотным неполярным растворителям – керосину.

## Литература

- [1]. Zh. Chuanqing, et al., Filtration+Separation 54 (2017) 36-40.
- [2]. F.R. Sultanov, et al., Eur. J. Phys. Func. Mat. 2 (2) (2018) 104 – 109.
- [3]. M.M. Pendergast, et al., Energy Environ. Sci. 4 (2011) 1946–1971.
- [4]. X. Feng, et al., Adv. Mater. 18 (2006) 3063–3078.
- [5]. C. Hegde, et al., Desalination 265 (2011) 153–158.
- [6]. V. Moghimifar, et al., J. Membr. Sci. 461 (2014) 69–80.
- [7]. M. Padaki, et al., Desalination 274 (2011) 177–181.
- [8]. M. Padaki, et al., Ind. Eng. Chem. Res. 50 (2011) 6528–6534.
- [9]. J.P. Chaudhary, et al., Green Chem. 16 (10) (2014) 4552-4558.
- [10]. D. Lu, et al., Separ. Purif. Technol. 165 (2016) 1-9.
- [11]. H. Cao, et al., Colloids Surf. 537 (2018) 294-302.

## Белгілі жұғу типі бар түрлі өлшемді метал тор негізінде нанокұрылымды мембраналар алу және зерттеу

Б. Бакболат<sup>1,2\*</sup>, Ф. Султанов<sup>1,2</sup>, Ч. Даулбаев<sup>1,2</sup>,  
К. Тастанбек<sup>1</sup>, А. Айткабылова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, Алматы, Қазақстан

<sup>2</sup>Жану проблемалары институты, Алматы, Қазақстан

## Аннотация

Бұл жұмыс су мен органикалық сұйықтықтарды бөлуге арналған белгілі өлшемді тор баспайтын болат тор негізіндегі нанокұрылымды мембраналар алуға арналған. Таза суға сұраныстың өсуі судың органикалық ластағыштардан тазарту процесінің маңыздылығын көрсетеді. Су мен органикалық сұйықтықтарды бөлуде мембраналық технологиялар жиі альтернативті әдіс ретінде қолданылуда. Жұмыста белгілі жұғу типі бар нанокұрылымды мембраналар алу әдісі сипатталған және оның тиімділігі зерттелген.

*Түйінді сөздер:* мембраналар, гидрофильділік, олеофобтылық, металл тор.

## Obtaining nanostructured membranes based on metal meshes of different sizes with a certain type of wettability

B. Bakbolat<sup>1,2\*</sup>, F. Sultanov<sup>1,2</sup>, Ch. Daulbaev<sup>1,2</sup>,  
K. Tastanbek<sup>1</sup>, A. Aytkabylova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

<sup>2</sup>Institute of Combustion Problems, Almaty, Kazakhstan

## Annotation

This work consists in producing nanostructured membranes based on a grid of stainless steel with a certain size for the separation of water and organic liquids. Wastewater treatment from organic pollutants is an important process due to increased demand for clean water. Membrane separation processes are increasingly becoming an alternative method of separating water and organic liquids. A method for obtaining nanostructured membranes with a certain type of wettability, as well as a study of its effectiveness, is described.

*Keywords:* membranes, hydrophilicity, oleophobicity, metal mesh.