

«Зелёный» метод получения мембран для микрофильтрации на основе поливинилиденфторида

© 2021. Е. С. Широкова, к. х. н., доцент, П. А. Созинов, магистрант,
В. А. Черепанова, аспирант, О. В. Елькин, к. х. н., в. н. с.,
С. В. Фомин, к. т. н., проректор, Д. А. Козулин, к. х. н., директор,
А. Н. Бушуев, м. н. с., И. В. Толстобров, м. н. с.,
И. С. Краева, аспирант,
Вятский государственный университет,
610000, Россия, г. Киров, ул. Московская, д. 36,
e-mail: usr06779@vyatsu.ru

Мембранная технология является важнейшим инструментом интенсификации технологических процессов в химической промышленности. Как и любое производство, производство мембран должно отвечать принципам «зелёной» химии: сокращение или устранение использования опасных соединений и минимизация затрат энергоресурсов. В качестве альтернативной технологии производства мембран предлагается использовать метод замораживания, в котором в качестве растворителя используется нетоксичный диметилсульфоксид (ДМСО), а сама технология требует меньших затрат энергии, что отвечает принципам «зелёной» химии.

В ходе экспериментальной работы методом замораживания были получены микропористые мембраны на основе поливинилиденфторида (ПВДФ) толщиной от 100 до 250 мкм. Была проведена оценка пористости, проницаемости, смачиваемости и физико-механических показателей полученных мембран, изучена их морфология.

На основании проведённых исследований установлено, что наиболее оптимальной является концентрация ПВДФ 30 масс.%, так как в этом случае обеспечивается наилучшее сочетание технологических и эксплуатационных свойств мембраны. Эффективность процесса микрофильтрации с использованием полученных мембран продемонстрирована на примере фильтрации суспензии дрожжей *Saccharomyces cerevisiae*.

Применение подобной технологии по сравнению с существующими лишено таких недостатков, как использование сложного оборудования, работы при высоких температурах, и, кроме того, она не требует высоких энергозатрат и применения токсичных растворителей.

Ключевые слова: «зелёная» химия, микрофильтрация, мембраны, поливинилиденфторид, метод вымораживания.

“Green” fabrication of poly(vinylidene fluoride) membranes for microfiltration

© 2021. E. S. Shirokova ORCID: 0000-0001-5735-3489, P. A. Sozinov ORCID: 0000-0003-1129-0093,
V. A. Cherepanova ORCID: 0000-0002-0592-796X, O. V. El'kin ORCID: 0000-0002-4540-7483,
S. V. Fomin ORCID: 0000-0003-0393-5613, D. A. Kozulin ORCID: 0000-0001-6071-0707,
A. N. Bushuev ORCID: 0000-0001-9651-2171, I. V. Tolstobrov ORCID: 0000-0002-0133-6150,
I. S. Kraeva ORCID: 0000-0002-4881-2759,
Vyatka State University,
36, Moskovskaya St., Kirov, Russia, 610000,
e-mail: usr06779@vyatsu.ru

Membrane technology is a crucial tool toward technological process intensification in chemical industry. In addition to its undeniable contribution to desalination and reuse of water, the spread of separation applications in industry could save great part of the energy. Beyond the contribution to the environmental and economic improvement of separation processes, the membrane manufacturing industry itself needs to minimize environmental and occupational risks, that means meet principles of “green” chemistry. Membrane manufacturing should be developed with the reduction or elimination of hazardous compounds. The chemical processes of membrane production are linked with the use of a wide range of solvents. A lot of organic solvents required for membrane production are classified as toxic or hazardous substances and their use is strictly limited by law. One of the promising environmentally friendly methods of production of membranes is the applying of “green” solvents.

As an alternative technology, it is proposed to use the freeze method, in which non-toxic dimethyl sulfoxide (DMSO) is used as a solvent. This technology requires less energy consumption, which also allows implementing the principles of “green” chemistry.

Membranes based on poly(vinylidene fluoride) (PVDF) with a thickness of 100 to 250 μm were prepared by freeze method. Dimethylsulfoxide (DMSO) was selected as the most environmentally friendly solvent for some fluoropolymers. Porosity, permeability, wettability, physical and mechanical characteristics for obtained membranes and their morphology were investigated.

It has been found that the most optimal concentration of PVDF in the solution is 30 wt.%. In this case the best combination of technological and operational properties is provided. The efficiency of prepared membranes for microfiltration process was demonstrated by a suspension of the yeast *Saccharomyces cerevisiae*.

Such technology in comparison with the existing ones, is devoid of some disadvantages like using of complex equipment and high operating temperature. Freeze method does not require high energy consumption and using of toxic solvents.

Keywords: “green” chemistry, microfiltration, membranes, poly(vinylidene fluoride), freeze method.

Рациональное использование водных ресурсов является основой устойчивого развития современного общества и экономики. Так в декабре 2016 г. Генеральная Ассамблея ООН приняла резолюцию 71/222, провозглашающую период 2018–2028 годов Международным десятилетием действий «Вода для устойчивого развития». Однако быстрое развитие экономики истощает ресурсы пресной воды ввиду индустриализации, урбанизации и хозяйственной деятельности человека [1]. В связи с этим развитие технологий очистки воды от различных загрязняющих веществ является актуальной задачей.

За последние десятилетия новым перспективным способом решения проблем очистки воды и извлечения ценных компонентов стали мембранные технологии [2]. Они характеризуются низким энергопотреблением, работой без добавления химических веществ, простотой использования, экологичностью [3, 4]. Эффективной технологией для очистки сточных вод от таких загрязнений как крупные коллоидные частицы, бактерии и другие микроорганизмы, эмульгированные нефтепродукты и т. п. является микрофильтрация [5, 6]. Принцип микрофильтрации заключается в том, что воду пропускают под давлением через мембрану с односторонней проницаемостью и мельчайшими порами, размер которых может составлять от 0,01 до 10 мкм [6].

В последнее время внимание исследователей в качестве материалов для микропористых мембран привлекают фторсодержащие полимеры, обладающие рядом уникальных свойств, таких как высокая температурная стабильность, химическая стойкость, повышенные диэлектрические свойства, механическая прочность и физиологическая инертность [7, 8].

Одними из самых широко применяемых методов получения мембран являются методы фазового разделения [9]. К ним относятся фазовое разделение, индуцированное не-растворителем (NIPS), и термически

индуцированное фазовое разделение (TIPS). В методе NIPS используется раствор полимера в полярном органическом растворителе с высокой температурой кипения; в качестве не-растворителя обычно используют воду или смесь воды и других растворителей. После замены растворителя на не-растворитель происходит фазовое разделение, формируется пористая структура полимерной мембраны. Метод TIPS основан на изменении растворимости полимера в смеси растворителей; под воздействием температуры происходит разделение фаз из-за испарения растворителя и изменения растворимости полимера. В последующем полученные мембраны подвергают промывке с целью извлечения остаточного растворителя.

Однако эти методы сопряжены с использованием сложного оборудования, высоким энергопотреблением [8] или использованием растворителей, являющихся токсичными, например, N,N-диметилформамид, N,N-диметилацетамид и N-метилпирролидон [10].

В качестве альтернативной технологии может быть использован метод замораживания, в котором в качестве растворителя используется нетоксичный диметилсульфоксид (ДМСО) [11, 12], а сама технология требует меньших энергозатрат, что позволяет реализовывать принципы «зелёной» химии [13].

Таким образом, целью настоящей работы было определение технологических и эксплуатационных характеристик микропористых мембран на основе поливинилиденфторида (ПВДФ), полученных методом замораживания из растворов в диметилсульфоксиде с различной концентрацией.

Объекты и методы исследования

В работе использовали поливинилиденфторид марки Solef 1008 (производства фирмы Solvay, Бельгия) и диметилсульфоксид (АО «Вектон», Россия) квалификации «чистый для анализа». Для оценки фильтрующей

способности мембран использовали суспензию дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* (ООО «САФ-НЕВА», Россия).

На первом этапе получения мембран гранулы ПВДФ растворяли в ДМСО при температуре 60 °С в течение 2 ч при периодическом перемешивании. Количество ПВДФ брали таким образом, чтобы получить растворы с концентрацией 20, 30 и 40 масс.%. Полученные растворы отливались на предварительно обезжиренное стекло и с помощью шпателя распределялись по его поверхности.

Далее подложку с раствором полимера помещали в морозильную камеру «Pozis Parcels» с температурой -10 °С на 2 ч. По истечении заданного времени подложку переносили в дистиллированную воду, мембрану отделяли от подложки и выдерживали до полного удаления растворителя. Полученные мембраны хранили в дистиллированной воде.

В качестве основных характеристик мембран рассматривали пористость, физико-механические показатели, проницаемость и смачиваемость поверхности.

Пористость мембраны (P) рассчитывали как отношение объёма пор к общему объёму мембраны. Для этого с влажных мембран из ПВДФ удаляли поверхностную воду фильтровальной бумагой и определяли массу влажных мембран. Далее мембраны сушили в сушильном шкафу при температуре 75 °С до постоянной массы. Значения масс влажной и сухой мембраны использовали для расчёта пористости по формуле:

$$P(\%) = \frac{(m_{вл} - m_{сух}) / \rho_{ПВДФ}}{(m_{вл} - m_{сух}) / \rho_{ПВДФ} + m_{сух} / \rho_{вод}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где P – пористость, %; $m_{вл}$ и $m_{сух}$ – масса влажной и сухой мембраны соответственно; $\rho_{ПВДФ}$ и $\rho_{вод}$ – плотности ПВДФ и воды соответственно.

Напряжение при разрушении и удлинение при разрыве мембран (образцы размерами 30 мм × 10 мм) оценивали на разрывной машине AG-X5 (фирмы Shimadzu, Япония) при температуре (23±2) °С и скорости движения подвижного захвата 3 мм/мин.

Стандартной характеристикой производительности мембраны является её проницаемость по воде. Для оценки проницаемости мембраны по воде была собрана установка, принципиальная схема которой изображена на рисунке 1. Для мембранных процессов характерно использование трёхпоточной схемы организации потоков, в которой сырьевой поток (исходная смесь) разделяется на два: прошедший через мембрану (пермеат) и не прошедший (ретентат).

Эффективная площадь мембраны составляла 4 см².

Проницаемость мембраны по воде вычисляли по формуле:

$$J_{вод} = \frac{V}{A \cdot \Delta t}, \quad (2)$$

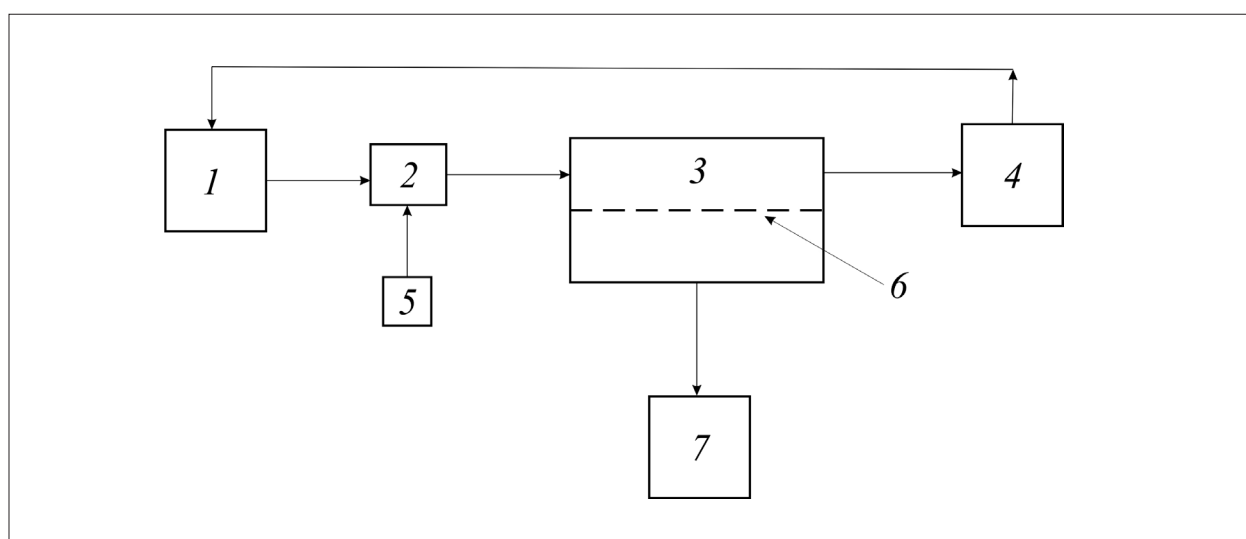


Рис. 1. Установка для оценки проницаемости по воде: 1 – сборник для забора воды; 2 – насос для перекачки воды; 3 – ячейка для фильтрации; 4 – сборник для ретентата; 5 – блок питания; 6 – мембрана из ПВДФ; 7 – сборник пермеата

Fig. 1. Installation for assessment of water permeability: 1 – water tank; 2 – pump; 3 – filtration cell; 4 – retentate tank; 5 – power supply; 6 – prepared PVDF membrane; 7 – permeate tank

где $J_{вод}$ – поток воды через мембрану, л/(м²·ч); V – объём отфильтрованной воды, л; A – площадь мембраны, м²; Δt – время фильтрации, ч.

Смачиваемость верхней (поверхность, контактирующая с воздухом в процессе получения мембраны) и нижней (поверхность, контактирующая с подложкой в процессе получения мембраны) поверхностей мембран определяли по величине краевого угла смачивания по воде. Оценку краевого угла смачивания для каждой поверхности выполняли трижды.

Морфологию мембран изучали с помощью сканирующей электронной микроскопии в режиме медленных вторичных электронов, работающей при ускоряющем напряжении 10 кВ на приборе JSM-6510 LV (производства фирмы JEOL, Япония). Поперечные сечения мембран получали разрушением их в жидком азоте.

При проведении и обработке результатов физико-механических испытаний мембран руководствовались рекомендациями ГОСТ 14236-81. Обработку результатов всех измерений проводили согласно ГОСТ Р 8.736-2011.

Результаты и обсуждение

В процессе получения мембран было установлено, что образцы мембран толщиной 100 мкм и менее не обладают достаточной прочностью, что затрудняет проведение с ними каких-либо манипуляций. Поэтому в работе использовали мембраны толщиной порядка 200 мкм.

Основные характеристики полученных мембран представлены в таблице 1. Пространство, которое изначально занимает растворитель, превращается в поры [12], поэтому пористость мембран постепенно уменьшается с 86 до 71% при увеличении концентрации ПВДФ в растворе.

Механические свойства микропористых мембран являются важным фактором для их

практического применения. С увеличением концентрации ПВДФ в ДМСО максимальное напряжение при разрыве мембран резко возрастает с 0,5 МПа до 4,3 МПа; удлинение при разрыве снижается с 37 до 20%. Хорошо известно, что механические свойства пористых материалов в основном определяются объёмной пористостью [14]. Мембрана, полученная из 40% раствора ПВДФ, обладает самым высоким максимальным напряжением по сравнению с другими мембранами из-за более низкой пористости. При 30% концентрации ПВДФ максимальное напряжение составляет 2,1 МПа. Эти значения выше, чем у мембраны ПВДФ, полученной термически индуцированным фазовым разделением с использованием смесей растворителей дибутилфталат/ди(2-этилгексил)фталат (ДБФ/ДЭГФ) (максимальное напряжение от 0,43 до 0,91 МПа) [15]. При 40% концентрации ПВДФ максимальное напряжение составляет 4,3 МПа, это значение ниже, чем у ПВДФ мембраны, полученной методом термически индуцированным фазовым разделением с использованием в качестве растворителя бутиролактона (максимальное напряжение от 6,30 до 9,58 МПа) [14].

Краевой угол смачивания обычно используется для оценки смачиваемости поверхности мембраны. Углы смачивания верхней и нижней поверхностей мембран в зависимости от содержания ПВДФ показаны на рисунке 2.

На угол смачивания поверхности в основном влияет структура поверхности химически однородного материала. С уменьшением концентрации ПВДФ угол смачивания закономерно снижается: больший размер пор на поверхности способствует проникновению жидкости, контактирующей с поверхностью, и, таким образом, наблюдается более низкий угол смачивания. Разница в углах смачивания верхней и нижней поверхностей мембран обусловлена, по-видимому, различной шероховатостью.

Таблица 1 / Table 1

Основные характеристики полученных мембран
Main characteristics of membranes prepared by freeze method

Показатели	Концентрация ПВДФ в ДМСО, масс.% PVDF content in DMSO solution, wt.%		
	20	30	40
Пористость*, % / Porosity, %	86,3±2,3	76,7±2,8	71,0±2,4
Максимальное напряжение при разрыве**, МПа Tensile break stress, MPa	0,5±0,1	2,1±0,1	4,3±0,1
Удлинение при разрыве**, % / Elongation at break, %	37,0±1,4	26,5±1,3	20,0±1,4

Примечание / Note: * $P = 0,90$; $n = 3$; ** $P = 0,90$; $n = 5$.

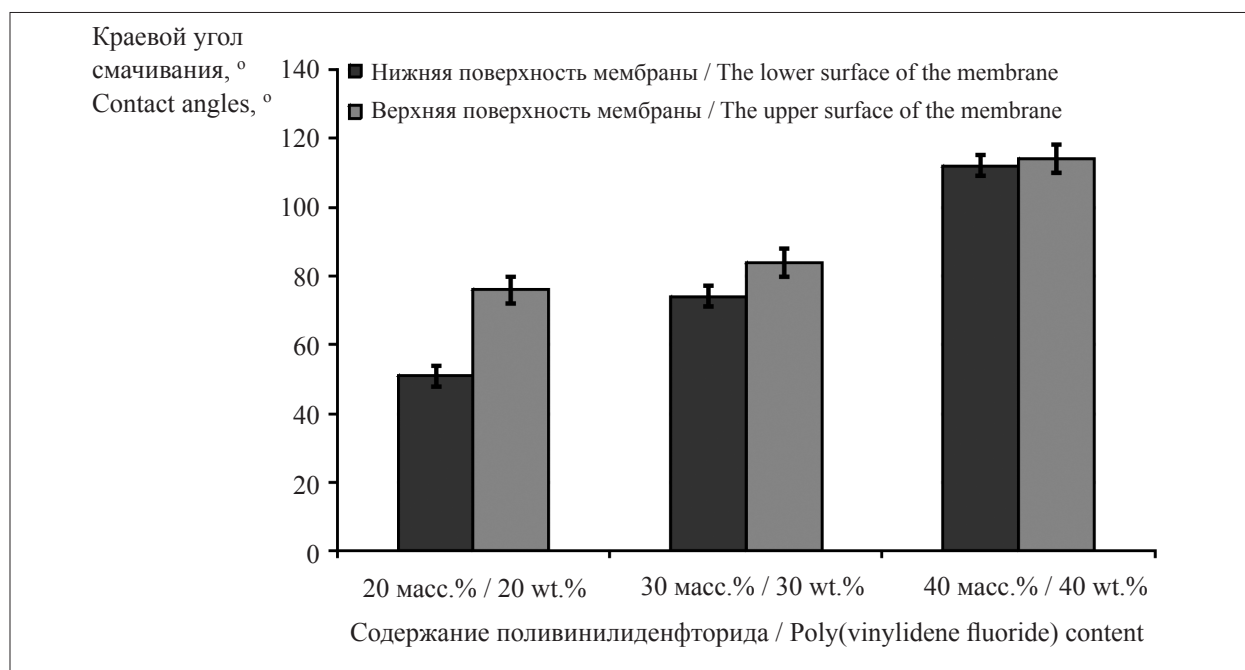


Рис. 2. Краевой угол смачивания мембран в зависимости от содержания ПВДФ
Fig. 2. Contact angles for membranes depending on content of PVDF

На основании полученных данных можно сделать вывод, что наиболее предпочтительной является концентрация ПВДФ 30%, так как полученные мембраны уже обладают приемлемой прочностью, по сравнению с мембранами, полученными из 20% раствора, при этом имеют более высокую пористость по сравнению с мембранами, полученными из 40% раствора, что положительно сказывается на смачиваемости и проницаемости. Также 30% раствор обладает лучшими технологическими свойствами (уровень вязкости раствора ещё позволяет осуществлять формование мембраны) по сравнению с 40%, для которого высокий уровень вязкости вызывает трудности в равномерном распределении раствора по поверхности подложки.

Для мембраны, изготовленной из 30% раствора ПВДФ, была изучена морфология поперечного сечения (рис. 3). Из рисунка 3 видно, что поперечный срез характеризуется равномерной пористостью. Проницаемость данной мембраны по воде составила 6175 л/(м²·ч).

Для оценки возможности использования полученной мембраны для микрофильтрации применяли суспензию дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* с концентрацией 1 г/л. При фильтрации суспензии дрожжей проницаемость мембраны составила 1725 л/(м²·ч).

На рисунке 4 изображена мембрана до и после фильтрации суспензии дрожжей,

на ней чётко видны задержанные частицы. Эффективность процесса фильтрации подтверждали отсутствием эффекта Тиндаля в пермеате.

Заключение

В ходе исследования опробован способ получения мембран методом замораживания. Показано, что метод замораживания – это простой и эффективный метод изготовления мем-

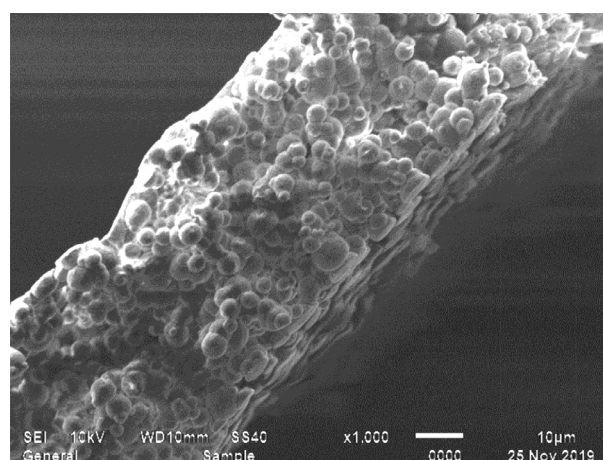


Рис. 3. Микрофотография слома мембраны (для раствора ПВДФ с концентрацией 30 масс.%)
Fig 3. Scanning electron microscope image of cross-section of PVDF membrane (30 wt.% PVDF in casting solution)

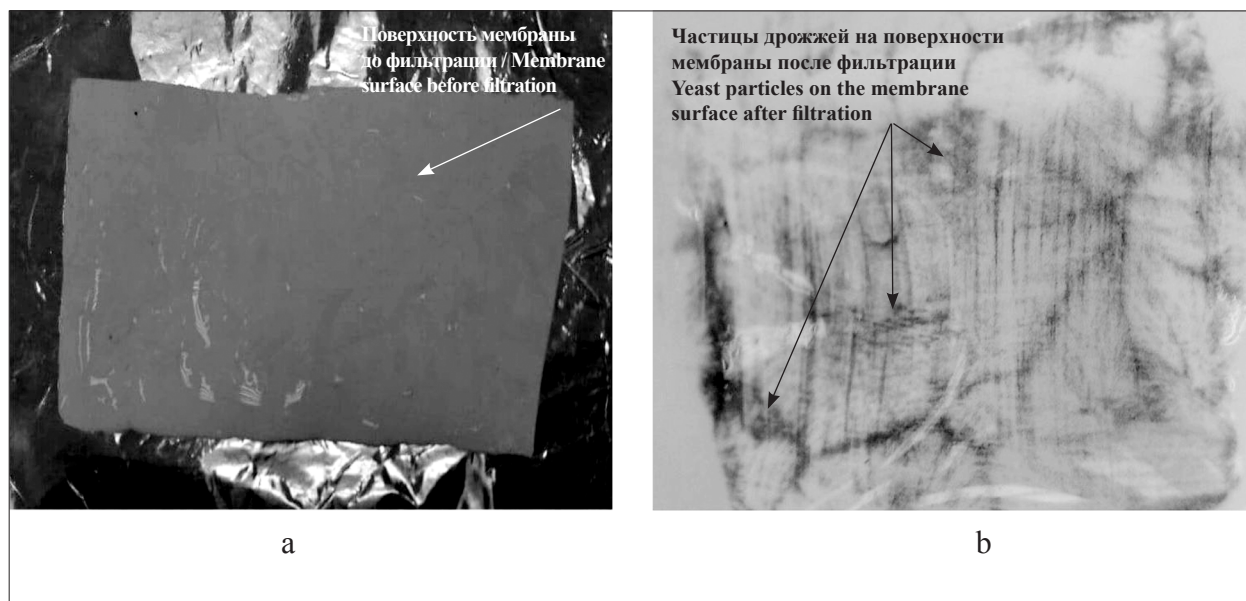


Рис. 4. Мембрана из ПВДФ до (а) и после (б) фильтрации
 Fig 4. Prepared PVDF membranes before (a) and after (b) filtration

бран из ПВДФ. В ходе работы была создана установка для их изготовления и отработаны методы приготовления растворов и получения мембран.

Методом замораживания из 20, 30, 40% раствора ПВДФ получены мембраны толщиной от 100 до 250 мкм. Проведена оценка пористости и физико-механических показателей полученных мембран. Максимальное напряжение при разрыве мембран из ПВДФ резко возрастает от 0,5 до 4,3 МПа; удлинение при разрыве снижается с 37 до 20%.

Установлено, что наиболее предпочтительной является концентрация ПВДФ 30%, так как в этом случае обеспечиваются оптимальные технологические и эксплуатационные свойства мембран.

Применение подобной технологии по сравнению с существующими [9] лишено таких недостатков, как использование сложного оборудования, работы при высоких температурах, что позволяет снизить энергозатраты. Многие органические растворители, необходимые для производства мембран, классифицируются как летучие, легковоспламеняющиеся, токсичные или опасные вещества. Их использование увеличивает риски для окружающей среды. Одним из принципов «зелёной» химии является минимизация или отказ от подобных растворителей в химических процессах и анализах. Использование в предлагаемом методе в качестве растворителя нетоксичного ДМСО в полной мере решает эту задачу.

References

1. Al Aani S., Mustafa T.N., Hilal N. Ultrafiltration membranes for wastewater and water process engineering: A comprehensive statistical review over the past decade // *Journal of Water Process Engineering*. 2020. V. 35. Article No. 101241. doi: 10.1016/j.jwpe.2020.101241
2. Mazhuga A.G., Kolesnikov V.A., Sakharov D.A., Korolkov M.V. Technogenic waste of I and II hazard classes – a resource for obtaining secondary products // *Theoretical and Applied Ecology*. 2020. No. 4. P. 61–67. (in Russian). doi: 10.25750/1995-4301-2020-4-061-067
3. Shannon M.A., Bohn P.W., Elimelech M., Georgiadis J.G., Marinakos B.J., Mayes A.M. Science and technology for water purification in the coming decades // *Nature*. 2008. No. 45. P. 301–310. doi: 10.1038/nature06599
4. Membranes and membrane technologies / Ed. A.B. Yaroslavtsev. Moskva: Nauchnyy mir, 2013. 612 p. (in Russian).
5. Bordunov V.V., Bordunov S.V., Leonenko V.V. Water purification from oil and oil products // *Ecology and Industry of Russia*. 2005. No. 8. P. 8–11 (in Russian).
6. Handbook of water technical treatment. V. 1 / Eds. G.D. Bakastova, M.V. Volgina, L.L. Reshetnikova, K.M. Uspenskaya. Sankt-Peterburg: Novyy zhurnal, 2007. 878 p. (in Russian).
7. Ebnesajjad S., Khaladkar P.R. Introduction to fluoropolymers // *Fluoropolymer Applications in Chemical Processing Industries*. Elsevier, 2017. 2nd ed. P. 1–6.
8. Cui Z., Drioli E., Lee M. Recent progress in fluoropolymers for membranes // *Progress in Polymer Science*. 2014. No. 39. P. 164–198. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2013.07.008

9. Figoli A., Marino T., Simone S., Di Nicolò E., Li X.-M., He T., Tornaghid S., Driolia E. Towards non-toxic solvents for membrane preparation: a review // *Green Chemistry*. 2014. V. 16. Article No. 4034. doi: 10.1039/c4gc00613e
10. Kim D., Nunes S.P. Green solvents for membrane manufacture: Recent trends and perspectives // *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. 2021. V. 28. Article No. 100427. doi: 10.1016/j.cogsc.2020.100427
11. Marino T., Galiano F., Simone S., Figoli A. DMSO EVOL™ as novel non-toxic solvent for polyethersulfone membrane preparation // *Environmental Science and Pollution Research*. 2019. No. 26. P. 14774–14785. doi: 10.1007/s11356-018-3575-9
12. Mu C., Su Y., Sun M., Chen W., Jiang Z. Fabrication of microporous membranes by a feasible freeze method // *Journal of Membrane Science*. 2010. V. 361. No. 1–2. P. 15–21. doi: 10.1016/j.memsci.2010.06.021
13. Anastas P.T., Warner J.C. *Green chemistry: theory and practice*. New York: Oxford University Press, 1998. 135 p.
14. Cha B.J., Yang J.M. Preparation of poly(vinylidene fluoride) hollow fiber membranes for microfiltration using modified TIPS process // *Journal of Membrane Science*. 2007. V. 291. No. 1–2. P. 191–198. doi: 10.1016/j.memsci.2007.01.008
15. Ji G.L., Zhu L.P., Zhu B.K., Zhang C.F., Xu Y.Y. Structure formation and characterization of PVDF hollow fiber membrane prepared via TIPS with diluent mixture // *Journal of Membrane Science*. 2008. V. 319. No. 1–2. P. 264–270. doi: 10.1016/j.memsci.2008.03.043