

УДК 66.081.63

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОНИЦАЕМОСТИ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ МЕМБРАН В ПРОЦЕССЕ МИКРОФИЛЬТРАЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ

© 2023 г. Д. Н. Коновалов^{а, *}, И. В. Хорохорина^а, С. И. Лазарев^а,
С. А. Нагорнов^б, А. Ю. Корнев^б, С. И. Котенев^а

^аТамбовский государственный технический университет,
Тамбов, 392000 Россия

^бВсероссийский научно-исследовательский институт использования техники
и нефтепродуктов в сельском хозяйстве, Тамбов, 392000 Россия

*e-mail: kdn1979dom@mail.ru

Поступила в редакцию 22.06.2022 г.

После доработки 11.09.2022 г.

Принята к публикации 11.09.2022 г.

Методом ИК-спектроскопии выполнены исследования структуры поверхностного слоя воздушно-сухих, водонасыщенных и рабочих образцов микрофильтрационных композиционных мембран на основе полиамида ММК-0.45 и фторопласта МФФК-2Г. ИК-спектры анализировали в диапазонах частот 500–1700 и 2800–3400 см⁻¹. В случае полиамидной мембраны ММК-0.45 основные пики функциональных групп полимеров в ИК-спектрах сухого, водонасыщенного и рабочего образцов совпадают. Полосы поглощения полиамидов колеблются в интервале от 650 до 5000 см⁻¹, соответствующем пептидной связи. В полосе поглощения 1650 см⁻¹ происходят деформационные колебания карбонильной группы, а в полосе 1550 см⁻¹ наблюдаются деформационные колебания связи N–H. Область 3500–3000 см⁻¹ – это валентные колебания групп NH, OH и воды. В случае рабочего образца фторопластовой мембраны МФФК-2Г валентные колебания фторзамещенных групп лежат в диапазоне 1100–1400 см⁻¹, они соответствуют валентным колебаниям C–F (1198 и 1171 см⁻¹). Также в ИК-спектре видны два пика в области 2800–3000 см⁻¹, они характерны для биодизеля из растительных масел. Проведены исследования удельного выходного потока и изменения рН пермеата в зависимости от времени и трансмембранного давления. Наблюдаются несколько периодов снижения удельного выходного потока в зависимости от времени, что, скорее всего, обусловлено разблокированием пор микрофильтрационной мембраны веществами, находящимися в разделяемом растворе, и возможным образованием пограничного гелевого слоя. Снижение рН пермеата с ростом трансмембранного давления на микрофильтрационных мембранах ММК-0.45 и МФФК-2Г, вероятно, объясняется повышением скорости миграции органических кислот через слой геля и рабочий слой мембраны.

Ключевые слова: микрофильтрационная мембрана, поровое пространство, трансмембранное давление, структура, ИК-спектроскопия, валентные колебания.

DOI: 10.31857/S1028096023030056, **EDN:** LHIPRZ

ВВЕДЕНИЕ

В промышленности в основном применяют полимерные мембраны, которые имеют более высокие показатели прочности и химической устойчивости, чем их биологические аналоги. При выборе мембранного материала для конкретного разделения необходимо учитывать ряд факторов, в том числе благоприятное сочетание требуемой проницаемости и селективности, а также механические, химические и структурно-морфологические свойства мембраны.

В настоящее время ученые активно исследуют структуру полимерных мембран для совершенствования мембранных материалов и повышения эффективности процессов разделения жидких сред [1–15].

В [1] были получены образцы ионопроводящих мембран и исследована их структура с помощью жидкофазной спектроскопии ядерного магнитного резонанса. Было отмечено, что в образцах, не сшитых фурфуролом, исчезает сигнал свободных ОН-групп поливинилового спирта, смещавшийся в сильное ионизируемое поле, что обу-

словлено химической связью между фурфуролом и цепью поливинилового спирта. Авторами [2] отмечено, что ионоселективные мембраны при малых и больших концентрациях солей в водном растворе характеризуются высокой степенью разделения. Следует отметить, что ионоселективные мембраны формируются при небольших трансмембранных давлениях 0.1–2 бар в зависимости от подложки, на которую наносят активный слой мембраны. В последнее время в процессе изготовления используют проводящие полимеры, такие как полианилина. Применение полианилина при получении или модификации мембран имеет преимущества в доступности сырья и простоте изготовления, также они обладают высокой избирательной проницаемостью. В [3] установлено, что при правильно подобранном и контролируемом режиме испарения растворителя и последующей термообработке удастся получить мембраны с более упорядоченной морфологией и структурой, высоким уровнем механических свойств и высокой протонной проводимостью. Авторы связывают такие результаты с реализацией структурной самоорганизации полимерной основы мембраны при формировании нанопленок.

В [4] методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследованы химический состав и структура наноразмерных полимерных покрытий, осажденных на поверхности трековых мембран. Анализ спектров показал различие электронной структуры и химического состояния углерода в исходных полимерах и осажденных покрытиях: в полимерах – химическое состояние углерода в связях С–С и С–Н, в осажденных покрытиях – в кислородсодержащих функциональных группах С–ОН и С–OR. В [5] разными методами спектроскопии и растровой электронной микроскопии исследованы структура и морфологические свойства трековых мембран на основе полиэтилентерефталата и полипропилена. Получены кривые распределения числа треков в зависимости от их среднего диаметра.

Авторы [6] экспериментально изучали процесс набухания полимерной мембраны Nafion методом ИК-спектроскопии. Исследования выявили переход полимера из гидрофобного состояния в гидрофильное с рядом особенностей, которые зависят от вида предварительной обработки, физического состояния и размера полимера. В [7] приведены экспериментальные данные о спектрах пропускания и отражения мембраны Nafion, где проанализированы отличия между пиками поглощения спектров двух видов. Различия в пиках вызваны химическим окружением рабочей поверхности и объема мембраны. Значительные отличия между пиками выявлены в результате термической обработки мембраны Nafion.

Авторами [8] изучена морфология поверхности микрофльтрационных мембран МФФК-3 отечественного производства после воздействия на нее трансмембранного давления. Было установлено, что на поверхности активного слоя мембраны образуется динамический гелевый слой, предотвращающий пропускание молекул воды. Также приведены данные о выходном потоке для мембран МФФК-3 и ПП-190 при изменяющемся трансмембранном давлении. В [9] исследована кристаллическая структура и водопроницаемость рабочих и воздушно-сухих образцов полимерных ультрафльтрационных мембран рентгенодифракционным и электронно-микроскопическими методами. Отмечено, что кристалличность отработанных образцов снижается примерно в два раза после воздействия трансмембранного давления на мембрану. В [10] выполнены исследования структуры и электрических свойств поверхности низконапорных мембран, изготовленных из комплекса сульфатсодержащих ароматических со полиамидов, где выявлена связь интерполимерной реакции со степенью превращения и составом образующегося комплекса мембраны.

В [11] методом ИК-спектроскопии изучен механизм абсорбции фенилаланина формованной ионообменной мембраной со стирол-дивинилбензольной матрицей. Обобщение результатов исследований колебательной спектроскопии показало, что в основе сорбционного взаимодействия лежит обмен ионов через протонирование. В [12] методом растровой электронной микроскопии изучен поверхностный слой ионообменной мембраны. Выявлено, что в результате межмолекулярного взаимодействия ионообменной мембраны с аминокислотой фенилаланином наблюдаются изменения в поверхностном слое (уплотнение), что экспериментально подтверждено методом колебательной спектроскопии. Авторами [13] разработана методика получения катионообменных бислойных профилированных мембран с гомогенизированной поверхностью на основе промышленных мембран МК-40. Изучена морфология поверхности и микроструктура катионообменных мембран. Показано, что в результате нанесения пленки МФ-4СК на поверхность профилированной мембраны наблюдается уменьшение ее диффузионной проницаемости и некоторое увеличение удельной электропроводности. На основании полученных данных в рамках микрогетерогенной модели авторами рассчитаны транспортно-структурные параметры для оценки влияния модифицирования на свойства базовой мембраны.

Авторами [14] исследована мембранная очистка отработанных эмульсий типа “масло в воде” с использованием полиакрилонитрильных и полиэфирсульфоновых мембран. Проведена обработка мембран в поле униполярного коронного разряда с целью интенсификации разделения отработанных

Таблица 1. Характеристики микрофльтрационных мембран

Тип мембраны	Средний диаметр пор, мкм	Производительность J , $\text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	Рабочее давление, МПа	T_{max} , °С	Диапазон pH
МФФК-2Г	0.25	3200 (по этиловому спирту, при $P = 0.05$ МПа)	0.26	80	1–13
ММК-0.45	0.45	21000 (по очищенной воде, при $P = 0.1$ МПа)	0.5	70	3–14

ных растворов смазочно-охлаждающих жидкостей. Для мембранной фильтрации отработанных моторных масел в [15] исследовано разделение методом ультрафильтрации жидких полидисперсных систем. Этот метод предусматривает снижение энергозатрат.

В [16] проведены экспериментальные исследования строения селективного слоя и получены ИК-фурье-спектры нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) полисульфоновой подложки (ПС-100) и композиционной мембраны с селективным слоем полианилин–поли-(N-винилирролидон) до и после пропускания дистиллированной воды в ячейки тангенциальной фильтрации. Отмечено, что на селективность и производительность мембран оказывают влияние условия их получения.

Обзор литературных данных, представленных в [1–16], показывает актуальность изучения структурных изменений активного слоя полимерных мембран в процессе разделения растворов для прогнозирования механизма переноса веществ, расчета и проектирования мембранных материалов, элементов и аппаратов. Поэтому целью настоящей работы было проведение спектроскопических и кинетических исследований проницаемости поверхностного слоя мембран в процессе микрофльтрационного разделения водно-органических растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования выступали растворы метилового эфира масла растительного происхождения и воды с изменяющимся отношением 52 : 48 и воздушно-сухие, водонасыщенные и рабочие образцы микрофльтрационных мембран МФФК-2Г производства ЗАО НТЦ “Владипор” [17] и ММК-0.45 производства ООО НПП “Технофильтр”, г. Владимир [18]. Основные параметры микрофльтрационных мембран представлены в табл. 1.

ИК-спектры НПВО воздушно-сухих, водонасыщенных и рабочих образцов микрофльтрационных мембран со стороны активного слоя регистрировали с применением фурье-спектрометра (Jasco FT/IR 6700, приставка НПВО с кристаллом

ZnSe, угол отражения 45°) в области частот 500–4000 см^{-1} с разрешением 4 см^{-1} (32 скана). Водонасыщенные образцы мембран получали путем погружения в дистиллированную воду и набухания их в течение 24 ч. Рабочие образцы мембран получены при микрофльтрационном разделении исследуемого раствора на установке, подробно описанной в [19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 приведены спектры сухих, водонасыщенных и рабочих образцов микрофльтрационных мембран ММК-0.45 на основе полиамида и МФФК-2Г на основе фторопласта. В табл. 2 представлены характеристики полос поглощения мембран. ИК-спектры рассматривали в диапазонах частот 500–1700 и 2800–3400 см^{-1} . В диапазоне 500–1700 см^{-1} можно отметить снижение интенсивности полос поглощения рабочих образцов мембран обоих типов. Это связано с образованием слоя осадка на поверхности мембран.

При сравнении ИК-спектров сухого, водонасыщенного и рабочего образцов полиамидной мембраны ММК-0.45 видно, что основные пики функциональных групп полимеров совпадают. За полосы поглощения у полиамидов в интервале 650–5000 см^{-1} отвечает пептидная связь. При 1650 см^{-1} полоса поглощения указывает на деформационные колебания карбонильной группы, а полоса поглощения при 1550 см^{-1} характеризует деформационные колебания связи N–H.

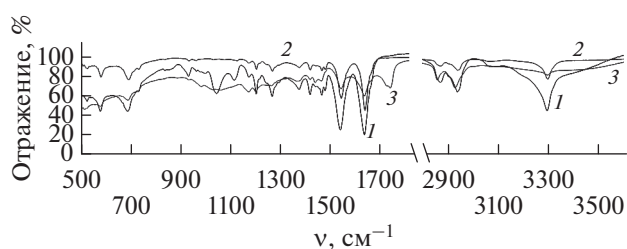


Рис. 1. ИК-спектры активного слоя полиамидной мембраны ММК-0.45, полученные методом НПВО для образцов: 1 – сухого; 2 – водонасыщенного; 3 – рабочего.

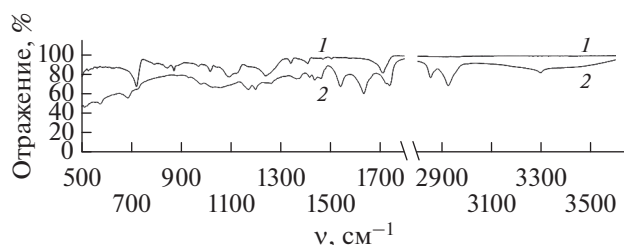


Рис. 2. ИК-спектры активного слоя фторопластовой мембраны МФФК-2Г, полученные методом НПВО для образцов: 1 – водонасыщенного; 2 – рабочего.

Область 3500–3000 cm^{-1} – это валентные колебания групп NH, OH и воды.

Рассмотрим ИК-спектры карбонильных групп мембраны ММК-0.45. Как видно из рис. 1, частота деформационных колебаний С=О-групп в сухих образцах 1631 cm^{-1} , в водонасыщенных и ра-

бочих образцах – 1635 cm^{-1} ($\Delta\nu = 4 \text{ cm}^{-1}$). Частота колебаний N–H-групп в сухих образцах 1540 cm^{-1} , водонасыщенных и рабочих – 1542 cm^{-1} ($\Delta\nu = 2 \text{ cm}^{-1}$). Частота колебаний обеих функциональных групп смещается не сильно, но, видимо, меняется интенсивность спектров рабочего образца. Рассматривая частоты валентных колебаний N–H-групп, стоит отметить, что в случае сухого, водонасыщенного и рабочего образцов исследуемой мембраны $\nu = 3296 \text{ cm}^{-1}$, что свидетельствует о том, что не происходит разрыва водородной связи С=О...Н–Н.

В случае фторопластовой мембраны МФФК-2Г (рис. 2) валентные колебания фторзамещенных групп лежат в диапазоне 1100–1400 cm^{-1} , они соответствуют валентным колебаниям С–F (1198 и 1171 cm^{-1}) в рабочем образце.

В ИК-спектре рабочего образца мембраны МФФК-2Г видны два пика в области 2800–3000 cm^{-1} . Они характерны для биодизелей из рас-

Таблица 2. Характеристики полос поглощения мембран

Мембрана ММК-0.45			Отнесение
сухой образец	водонасыщенный образец	рабочий образец	
ν, cm^{-1}	ν, cm^{-1}	ν, cm^{-1}	
3392	3299	3301	Валентные колебания OH-групп
2938	2940	2923	Валентные колебания CH, CH ₂ , CH ₃
1631	1635	1635	Деформационные колебания С=О
1413	1413	1419	Деформационные колебания CH ₂
1368	1377	1369	Деформационные колебания CH ₃
1540	1542	1542	Валентные колебания N–H
Мембрана МФФК-2Г			Отнесение
водонасыщенный образец	рабочий образец		
ν, cm^{-1}	ν, cm^{-1}		
–	3299		Валентные колебания OH-групп
–	2999		Валентные колебания CH, CH ₂ , CH ₃
1194	1734 1701 1361		Деформационные колебания С=О
–	1018 1053		Деформационные колебания С–О
1411	1420		Деформационные колебания CH ₂
1344	–		Деформационные колебания CH ₃
–	1198 1171		Валентные колебания С–F

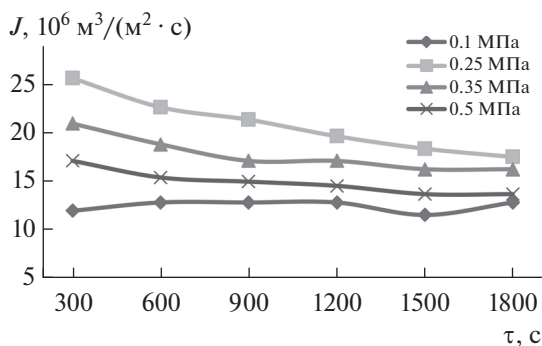


Рис. 3. Зависимость удельного выходного потока для мембраны МФФК-2Г от времени эксперимента при различном трансмембранном давлении.

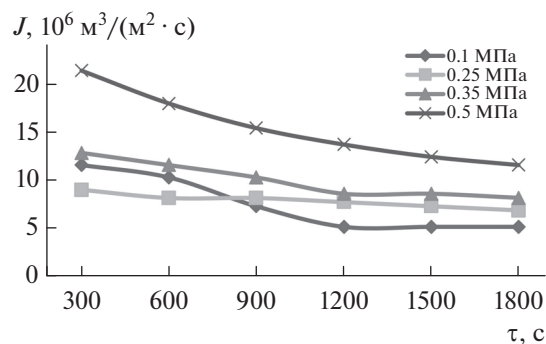


Рис. 4. Зависимость удельного выходного потока для мембраны ММК-0.45 от времени эксперимента при различном трансмембранном давлении.

тительных масел [20]. В спектрах сухого и водонасыщенного образцов мембраны ММК-0.45 в этой области тоже наблюдаются два пика, но они немного смещены.

Спектральная область от 1300 до 900 см^{-1} называется “отпечатком пальца”, так как она подтверждает идентичность соединений. В этом диапазоне наиболее важно поглощение, обусловленное растяжением связи С–О сложные эфиры. Эти диапазоны фактически соответствуют двум асимметричным колебаниям, которые включают связи С–С и С–О. В случае насыщенных алифатических сложных эфиров наблюдаются две полосы при 1225–1150 см^{-1} и малоинтенсивные при $\nu = 1018$ и 1053 см^{-1} в спектре рабочего образца мембраны МФФК-2Г (рис. 2). Первый включает растяжение связи между атомами кислорода и карбонильного углерода в сочетании с растяжением С–С. Второй – растяжение связи между атомом кислорода и атомом углерода. В полосе, включающей наибольшее число волн, обычно наиболее интенсивные два пика при 1361 и 1194 см^{-1} , связанные с группами метилового эфира.

На рис. 3, 4 приведены экспериментальные кинетические зависимости выходного потока для полупроницаемых мембран типа МФФК-2Г и ММК-0.45 с разным давлением в мембранном канале. Анализ кинетической зависимости $J = f(\tau, P)$ микрофильтрационной системы (рис. 3) позволяет отметить, что с повышением продолжительности экспериментальных исследований в диапазоне от 0 до 1800 с пермеат для полупроницаемой мембраны МФФК-2Г при трансмембранном давлении 0.1 МПа практически не изменяется. Вероятно, это связано с большим переносом воды в пермеат (табл. 3), а органические соединения, такие как эфир и другие кислоты, движутся по поверхности мембраны к тракту ретентата. При трансмембранном давлении 0.25–0.5 МПа удельный выходной поток снижается с течением времени, что, естественно, вызвано закупоркой пор

веществами органического характера, присутствующими в разделяемом растворе и возможным образованием пограничного гелевого слоя. Однако с ростом давления в мембранном канале от 0.1 до 0.25 МПа прослеживается повышение пермеата, что вызвано увеличением движущей силы процесса микрофильтрационного разделения.

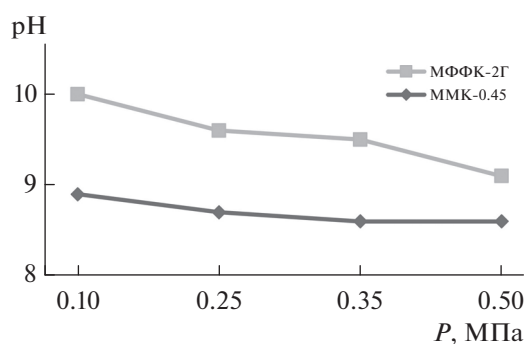
В результате рассмотрения кинетической зависимости $J = f(\tau, P)$ микрофильтрационного разделения (рис. 4) отмечено, что с увеличением времени исследований от 0 до 600 с (начальный период) пермеат для мембраны ММК-0.45 при трансмембранном давлении 0.1 МПа уменьшается и наблюдается в диапазоне 600–1200 с (следующий период). В случае микрофильтрационной мембраны МФФК-2Г это вызвано раскупоркой пор и удалением веществ органического характера с активного слоя мембраны. В дальнейшем отмечается установившейся период (интервал 1200–1800 с), органические кислоты образуют динамический слой над рабочей поверхностью ультрафильтрационной мембраны, что хорошо коррелирует с результатами экспериментальных исследований [8].

Повышение давления в мембранном канале в интервале от 0.25 до 0.5 МПа вызывает увеличение пермеата, что обусловлено ростом избыточного давления при микрофильтрационном разделении, а также ультрафильтрации [9]. Однако с течением времени удельный выходной поток снижается. Вероятно, основная причина – это повышенное проникновение органических веществ, что ведет к снижению удельного выходного потока для обеих микрофильтрационных мембран.

Также было исследовано изменение рН пермеата в зависимости от трансмембранного давления (рис. 5). Как видно из рисунка, с повышением трансмембранного давления от 0.1 до 0.5 МПа рН раствора снижается для мембран ММК-0.45 и МФФК-2Г. Снижение рН пермеата вызвано повышением скорости миграции органических кис-

Таблица 3. Пермеат и ретентат, содержащий эфир и другие кислоты

Раствор	Мембрана	Давление, МПа	Эфир и другие кислоты, %	Вода, %	Эмульсия, %
Пермеат	МФФК-2Г	0.1	–	100	–
		0.25	–	100	–
		0.35	0.8	99.2	–
		0.5	1.9	98.1	–
	ММК-0.45	0.1	–	100	–
		0.25	16.1	83.9	–
		0.35	33.3	66.7	–
		0.5	40	60	–
Ретентат	–	0.1–0.5	25	58.3	16.7

**Рис. 5.** Зависимость величины pH пермеата от трансмембранного давления при разделении органического раствора через микрофильтрационные мембраны.

лот в пермеат с повышением трансмембранного давления. Следует отметить, что pH получаемого пермеата через мембрану МФФК-2Г выше, чем через мембрану ММК-0.45, что, вероятно, обусловлено селективными свойствами мембран по отношению к органическим кислотам, растворенным в разделяемом водно-органическом растворе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных ИК-спектроскопических и кинетических исследований проницаемости поверхностного слоя микрофильтрационных мембран ММК-0.45 и МФФК-2Г можно сделать следующие выводы.

Основные пики функциональных групп полимеров в спектрах сухого, водонасыщенного и рабочего образцов полиамидной мембраны ММК-0.45 совпадают. Полосы поглощения полиамида 650–5000 см^{-1} характеризуются пептидной связью. Для полосы при 1650 см^{-1} характерны колебания карбонильной группы, а при 1550 см^{-1} –

колебания связи N–H. Область 3500–3000 см^{-1} – это валентные колебания групп NH, OH и воды.

ИК-спектроскопические исследования рабочего образца фторопластовой мембраны МФФК-2Г показывают, что валентные колебания фторзамещенных групп лежат в диапазоне 1100–1400 см^{-1} , они соответствуют валентным колебаниям C–F (1198 и 1171 см^{-1}). Также в ИК-спектре наблюдаются два пика в области 2800–3000 см^{-1} , они характерны для биодизелей из растительных масел.

На зависимости удельного выходного потока от времени наблюдаются несколько периодов его снижения, что, вероятно, связано с частичным блокированием пор мембраны органическими соединениями. Снижение pH пермеата для мембран ММК-0.45 и МФФК-2Г в диапазоне трансмембранного давления 0.1–0.5 МПа, вероятно, вызвано повышением скорости миграции органических кислот в пермеат с повышением движущей силы микрофильтрационного процесса.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в НОЦ “Безотходные и малоотходные технологии” и ЦКП “Получение и применение полифункциональных наноматериалов” ФГБОУ ВО ТГТУ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лезова О.С., Мясников Д.В., Шилова О.А., Иванова А.Г., Селиванов С.И. // Альтернативная энергетика и экология. 2021. № 4–6(362–364). С. 93. <https://doi.org/10.15518/isjaee.2021.04-06.093-105>
2. Fazullin D.D., Mavrin G.V., Sokolov M.P., Shaikhiiev I.G. // Modern Appl. Sci. 2015. V. 9. № 1. P. 242. <https://doi.org/10.5539/mas.v9n1p242>

3. Примаченко О.Н., Одинокоев А.С., Барабанов В.Г., Тюльманков В.П., Мариненко Е.А., Гофман И.В., Иванчев С.С. // Журн. прикладной химии. 2018. Т. 91. № 1. С. 110.
4. Алтынов В.А., Кравец Л.И., Рогачев А.А., Ярмоленко М.А. // Наноиндустрия. 2020. Т. 13. № S2. С. 303. <https://doi.org/10.22184/1993-8578.2020.13.2s.303.311>
5. Маркова А.И., Григорьева И.А., Иванова А.И., Хижняк С.Д., Ruehl E., Пахомов П.М. // Журн. прикладной спектроскопии. 2022. Т. 89. № 3. С. 348. <https://doi.org/10.47612/0514-7506-2022-89-3-348-353>
6. Бункин Н.Ф., Козлов В.А., Кирьянова М.С., Сафроновков Р.С., Болоцкова П.Н., Горелик В.С., Джурраев Й., Сабиров Л.М., Применко А.Э., Ву М.Т. // Оптика и спектроскопия. 2021. Т. 129. № 4. С. 472. <https://doi.org/10.21883/OS.2021.04.50777.241-20>
7. Liang Z., Chen W., Liu J., Wang S., Zhou Z., Li W., Sun G., Xin Q. // J. Membr. Sci. 2004. V. 233. № 1–2. P. 39. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2003.12.008>
8. Лазарев С.И., Нагорнов С.А., Ковалев С.В., Коновалов Д.Н., Корнев А.Ю. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2022. № 1. С. 86. <https://doi.org/10.31857/S1028096022010095>
9. Лазарев С.И., Хорохорина И.В., Лазарев Д.С., Михайлин М.И., Арзамасцев А.А. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. № 6. С. 45. <https://doi.org/10.31857/S102809602106011X>
10. Смирнова Н.Н., Кутровская С.В. // Журн. прикладной химии. 2016. Т. 89. № 2. С. 265.
11. Vasil'eva V.I., Goleva E.A., Selemenov V.F., Karpov S.I., Smagin M.A. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2019. V. 93. № 3. P. 542. <https://doi.org/10.1134/S0036024419030221>
12. Голева Е.А., Васильева В.И., Селеменов В.Ф., Кузнецов В.А., Останкова И.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 5. С. 640.
13. Лоза С.А., Заболоцкий В.И., Лоза Н.В., Фоменко М.А. // Мембраны и мембранные технологии. 2016. Т. 6. № 4. С. 374. <https://doi.org/10.1134/S221811721604009X>
14. Сафина Г.Ш., Дряхлов В.О., Галиханов М.Ф., Шайхиев Т.И., Фридланд С.В. // Вестн. Технолог. ун-та. 2015. Т. 18. № 14. С. 229.
15. Пахотина И.Н., Осадчий Ю.П., Пахотин Н.Е. // Информационная среда вуза. 2016. № 1(23). С. 244.
16. Осадченко С.В., Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И. // Вестн. Нижегород. ун-та им. Н.И. Лобачевского. 2013. № 2(1). С. 79.
17. <http://www.vladipor.ru/catalog/show/> (дата обращения 07.02.2022).
18. <https://www.technofilter.ru/catalog/laboratory-filtration/filtry-dlya-laboratoriy/> (дата обращения 07.02.2022).
19. Lazarev S.I., Kovalev S.V., Konovalov D.N., Lua P. // Russ. J. Electrochem. 2021. V. 57. № 6. P. 607. <https://doi.org/10.1134/S1023193521050098>
20. Кнерельман Е.И., Яруллин Р.С., Давыдова Г.И., Старцева Г.П., Чуркина В.Я., Матковский П.Е., Алдошин С.М. // Вестн. Казан. технолог. ун-та. 2008. № 6. С. 68.

Spectroscopic and Kinetic Investigations of the Permeability of the Surface Layers of Membranes in the Process of Microfiltration Separation of Water-Organic Solutions

D. N. Konovalov^{1,*}, I. V. Khorokhorina¹, S. I. Lazarev¹, S. A. Nagornov², A. Yu. Kornev², S. I. Kotenev¹

¹Tambov State Technical University, Tambov, 392000 Russia

²All-Russian Research Institute for the Use of Machinery and Petroleum Products in Agriculture, Tambov, 392000 Russia

*e-mail: kdn1979dom@mail.ru

IR spectroscopy was used to study the structure of the surface layer of air-dry, water-saturated and working samples of microfiltration composite membranes MMK-0.45 and MFFC-2G based on polyamide and fluoroplast, respectively. IR spectra were analyzed in the frequency ranges 500–1700 and 2800–3400 cm⁻¹. In the case of the polyamide membrane, the main peaks of the functional groups of polymers in the IR spectra of dry, water-saturated, and working samples coincide. The absorption bands of polyamides range from 650 to 5000 cm⁻¹, corresponding to the peptide bond. In the absorption band of 1650 cm⁻¹, bending vibrations of the carbonyl group occur, and in the band of 1550 cm⁻¹, bending vibrations of the N–H bond are observed. The 3500–3000 cm⁻¹ region is the stretching vibrations of the NH, OH and water groups. In the case of the working sample of the MFFC-2G fluoroplastic membrane, the stretching vibrations of the fluorine-substituted groups lie in the range 1100–1400 cm⁻¹; they correspond to the C–F stretching vibrations (1198 and 1171 cm⁻¹). The IR spectrum also shows two peaks in the region 2800–3000 cm⁻¹; they are characteristic of biodiesels from vegetable oils. Studies of the specific output flow and the change in the pH of the permeate depending on time and transmembrane pressure were carried out. There are several periods of a decrease in the specific output flux depending on time, which is most likely due to the unblocking of the membrane pores by organic compounds in the solution being separated, and the possible formation of a boundary gel layer. The decrease in the pH of the permeate with an increase in the transmembrane pressure on the MMK-0.45 and MFFC-2G microfiltration membranes is probably due to an increase in the rate of migration of organic acids through the helium layer and the working layer of the membrane.

Keywords: microfiltration membrane, pore space, transmembrane pressure, structure, IR spectroscopy, stretching vibrations.