

УДК 544.726

Е. А. Харитонова, Д. Д. Фазуллин, Г. В. Маврин,
И. Г. Шайхиев

ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ МЕМБРАН НЕЙЛОН-ПАНИ, С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ ЗАДЕРЖИВАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Ключевые слова: ионы тяжелых металлов, ионообменные мембраны, полианилин, кипячение.

Для повышения степени очистки и удельной производительности ионообменной мембраны нейлон-ПАНИ провели модификацию мембраны путем обработки кипячением в дистиллированной воде и в растворах NH_4OH , H_2O_2 , NaOH . Определена удельная производительность полученных мембран по дистиллированной воде. Выявлено незначительное снижение удельной производительности мембраны нейлон-ПАНИ после обработки кипячением в растворах щелочей и перекиси водорода, и увеличение производительности после кипячения в дистиллированной воде. Определена степень очистки от ионов тяжелых металлов. Степень очистки от ионов железа снижается после обработки мембраны нейлон-ПАНИ кипячением в дистиллированной воде, а после кипячения в растворах щелочей и перекиси водорода наблюдается увеличение степени очистки от Fe^{3+} , до 1,6 % при обработке с раствором перекиси водорода. В случае очистки модельного раствора от ионов Cr^{3+} , степени очистки увеличивается только при обработке с раствором перекиси водорода на 1,8 %. Обработка мембраны нейлон-ПАНИ кипячением в различных средах не привела к значительным изменениям в удельной производительности и степени очистки от ионов тяжелых металлов.

Keywords: heavy metal ions, ion-exchange membrane, polyaniline, boiling.

To increase the purity and production rate of the ion exchange membrane had a nylon-PANI membrane modification by treatment by boiling in distilled water and in solutions of NH_4OH , H_2O_2 , NaOH . Defined specific productivity obtained membranes with distilled water. Revealed a slight reduction in specific productivity nylon-PANI membrane after boiling treatment in alkaline solutions and hydrogen peroxide, and increase productivity by boiling in distilled water. The degree of purification from heavy metal ions. The degree of purification of the iron ions decreases after processing nylon-PANI membrane in distilled water by boiling and after boiling in alkaline solutions of hydrogen peroxide and an increase in purity from Fe^{3+} , and 1.6 % when treated with a solution of hydrogen peroxide. In model cases the ion cleaning solution Cr^{3+} , the degree of purification is increased only in the processing with the solution of hydrogen peroxide at 1.8 %. Processing PANI nylon membrane by refluxing in various media did not lead to significant changes in specific productivity and purity of heavy metal ions.

Введение

В настоящее время известно несколько сотен мембранных материалов, из них около 50 типов принадлежат к ионообменным мембранам. Широкие области использования мембран позволяют решить многие экологические проблемы, сделать более эффективными методы использования ресурсов.

Для улучшения таких свойств мембран, как прочность, селективность, степень очистки от загрязнителей и производительность, ведется активный поиск новых типов полимерных матриц. В литературе есть информация о применении полисульфона, полиэфирэфиркетонов, полиариленсульфамидных, перфторированных сульфокислотных, нейлоновых матриц для получения гетерогенных мембран с катионообменными функциями [1-4]. Другим способом совершенствования мембранных функций является модифицирование их поверхности для увеличения селективных и ионообменных свойств.

Второй способ более быстрый и экономически выгодный. Он позволяет использовать современные высокоэффективные методики модифицирования, которые за счет химического, физико-химического или физического воздействия на рабочую поверхность мембран придают уже готовым изделиям новые свойства, полезные в процессах разделения [5].

Особый интерес представляют получение композитов на основе ионообменных мембран и проводящих полимеров, среди которых полианилин (ПАНИ)

занимает особое место. Под действием различных окислителей из раствора анилина в растворе кислоты выделяется тёмно-зелёный осадок соли ПАНИ, получивший название эмеральдин.

Редокс-превращения ПАНИ сопровождаются отщеплением протонов от атомов азота или их присоединением, что обеспечивает ПАНИ в форме эмеральдина самую высокую из проводящих полимеров теоретическую зарядовую ёмкость. Привлекательным является весьма высокая стабильность ПАНИ в различных средах, простота его синтеза и доступность сырья. Особый интерес представляют композиты на основе ионообменных мембран и ПАНИ. Однако, проводящие свойства этих материалов существенно зависят от условий синтеза и степени окисления цепей ПАНИ в мембране.

Цель настоящей работы заключалась в модификации ионообменной мембраны из нейлона ПАНИ, путем обработки в различных химических средах, для увеличения селективности и степени удаления ионов тяжелых металлов из модельных водных растворов.

Экспериментальная часть

В настоящей работе в качестве исходных материалов использовалась нейлоновая мембрана (Phenex Filter Membranes, $d = 0,47$ мкм), персульфат аммония, гидрохлорид анилина. Синтез мембран с поверхностным распределением ПАНИ осуществлялся полимеризацией анилина непосредственно в матри-

це мембран. Последние предварительно выдерживались в течение 2 ч в растворе гидрохлорида анилина. Затем одна из поверхностей мембраны обрабатывалась раствором персульфат аммония в течении 10 мин. При этом частицы ПАНИ образовывались непосредственно в матрице мембраны, о чем свидетельствовало изменение цвета полимера на темно-зеленый. Концентрация растворов персульфат аммония и гидрохлорид анилина составляла 1 моль/дм³ [6]. Далее мембраны кипятились в течении 30 мин. в следующих средах: 10 % растворе NaOH, 10 % растворе H₂O₂ и 10 % растворе NH₄OH, а также в дистиллированной воде. Полученные композиционные мембраны выдерживались в среде атмосферного воздуха влажностью 90% в течении 96 часов [7, 8].

Удельная производительность ионообменных мембран определялась путем фильтрации 1000 см³ дистиллированной воды за определенное время.

Степень очистки от ионов тяжелых металлов определялась путем фильтрации через мембраны модельного раствора ионов железа с концентрацией 1492 мг/дм³, раствора ионов хрома с концентрацией 670 мг/дм³. Перед использованием мембрана переводилась в водородную форму, для этого она на пару минут помещалась в 5 %-ный раствор соляной кислоты (HCl), после чего промывалась в дистиллированной воде.

Обсуждение результатов

В таблице 1 представлены данные по удельной производительности мембран после обработки последних кипячением в различных химических средах.

Таблица 1 – Удельная производительность мембран после обработки в различных средах

Наименование мембраны	Удельная производительность мембран, см ³ /см ² ·мин (по дист. воде)
Нейлон	9,57
Нейлон-ПАНИ	9,05
Нейлон-ПАНИ (H ₂ O)	9,46
Нейлон-ПАНИ (NH ₄ OH)	8,69
Нейлон-ПАНИ (H ₂ O ₂)	8,47
Нейлон-ПАНИ (NaOH)	8,30

По данным таблицы 1, после обработки мембраны нейлон-ПАНИ кипячением в агрессивных средах (NH₄OH, H₂O₂, NaOH), происходит снижение удельной производительности мембран. Сильнее всего удельная производительность мембраны нейлон-ПАНИ снижается на 8 % после обработки в среде раствора гидроксида натрия. После кипячения мембраны нейлон-ПАНИ в дистиллированной воде удельная производительность повышается на 5 %. Впрочем, изменения в производительности мембран после обработки незначительны и находятся в пределах погрешности измерений.

Увеличение удельной производительности мембраны нейлон-ПАНИ после кипячения в дистилли-

рованной воде связано с разрушением поверхностного слоя ПАНИ.

В таблицах 2 и 3 представлены результаты по степени очистки модельных растворов от ионов Fe³⁺ и Cr³⁺ с модифицированными мембранами нейлон-ПАНИ.

Депротонирование соли эмеральдина при воздействии на нее оснований, приводит к образованию неэлектропроводящего основания эмеральдина [9]. Процесс депротонирования является обратимым и обработка основания эмеральдина протонными кислотами ведет к получению соли эмеральдина [10]. Поэтому перед процессом фильтрации модельного раствора, мембраны выдерживались в 5 %-ном растворе соляной кислоты.

Таблица 2 – Степень очистки от ионов Fe³⁺

Наименование мембраны	Концентрация Fe ³⁺ , мг/дм ³		Степень очистки, %
	исх.	после очистки	
Нейлон-ПАНИ	1492 ± 298	77,9±15,6	94,7
Нейлон-ПАНИ (H ₂ O)		99,0±19,8	93,3
Нейлон-ПАНИ (NH ₄ OH)		68,7±13,7	95,4
Нейлон-ПАНИ (NaOH)		57,3±11,5	96,1
Нейлон-ПАНИ (H ₂ O ₂)		55,0±11,0	96,3

Таблица 3 – Степень очистки от ионов Cr³⁺

Наименование мембраны	Концентрация Cr ³⁺ , мг/дм ³		Степень очистки, %
	исх.	после очистки	
Нейлон-ПАНИ	670 ± 135	52,4±10,5	92,2
Нейлон-ПАНИ (H ₂ O)		108±21,7	83,8
Нейлон-ПАНИ (NaOH)		73,6±14,7	89,0
Нейлон-ПАНИ (NH ₄ OH)		52,7±10,5	92,1
Нейлон-ПАНИ (H ₂ O ₂)		39,9±7,98	94,0

По данным таблицы 2 видно, что степень очистки от ионов железа с использованием исходной мембраной составила 95 %, хотя в предыдущих работах степень очистки составлял не менее 99 % [7, 8]. Данное обстоятельство обусловлено тем, что в настоящем исследовании содержанием ионов Fe³⁺ в исходном растворе в 100 раз больше чем в предыдущих исследованиях.

После кипячения мембраны нейлон-ПАНИ в дистиллированной воде степень очистки снижается, а после кипячения в растворах щелочей и перекиси водорода наблюдается увеличение степени очистки

от ионов Fe^{3+} . Увеличение степени очистки на 1,6 % наблюдалось при обработке мембраны раствором перекиси водорода.

В случаи очистки модельного раствора от ионов Cr^{3+} , степень очистки снижалась после кипячения мембраны нейлон-ПАНИ в дистиллированной воде и в растворах щелочей, а после кипячения в растворе перекиси водорода наблюдается увеличение степени очистки от ионов Cr^{3+} на 1,8 %.

Выводы

После обработки мембраны нейлон-ПАНИ кипячением в средах: NH_4OH , H_2O_2 , $NaOH$, удельная производительность снижается на 8 %, а после кипячения в дистиллированной воде наблюдается повышение производительности на 5 %.

Степень очистки от ионов железа снижается после обработки мембраны нейлон-ПАНИ кипячением в дистиллированной воде, а после кипячения в растворах щелочей и перекиси водорода наблюдается увеличение степени очистки от ионов Fe^{3+} до 1,6 % при обработке с раствором перекиси водорода.

В случаи очистки модельного раствора от ионов Cr^{3+} , степени очистки увеличивается только при обработке с раствором перекиси водорода на 1,8 %.

Обработка мембраны нейлон-ПАНИ кипячением в растворах щелочей и перекиси водорода не привела к значительным изменениям в удельной производительности и степени очистки от ионов тяжелых металлов.

Литература

1. Н.П.Березина, *Соросовский образовательный журнал*, **6**, 9, 37-42 (2000).
2. И.Ш. Абдуллин, Р.Г. Ибрагимов, В.В. Парошин, О.В. Зайцева, *Вестник технологического университета*, **15**, 15, 67-75 (2015).
3. А.А.Лысова, И.А.Стенина, Ю.Г. Горбунова, А.Б. Ярославцев, *Высокомолекулярные соединения, Серия Б*, **53**, 1, 130–136 (2011).
4. В.П. Касперчик, А.Л. Яскевич, А.В. Бильдюкевич, *Серия Критические технологии. Мембраны*, 4 (28), 35-40 (2005).
5. И.Ш. Абдуллин, Р.Г. Ибрагимов, В.В. Парошин, О.В. Зайцева, *Вестник технологического университета*, **15**, 15, 76-84 (2015).
6. D.D. Fazullin, G.V. Mavrin, *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, **6**, 1793-1798 (2015).
7. Д.Д. Фазуллин, Г.В. Маврин, И.Г. Шайхиев, *Вестник технологического университета*, **18**, 12, 194-196 (2015).
8. Д.Д. Фазуллин, Е.А. Харитоновна, Г.В. Маврин, И.Г. Шайхиев, *Вестник Казанского технологического университета*, **19**, 3, 107-110 (2016).
9. Y. Fan, J.-H. Liu, C.-P. Yang, M. Yu, P. Liu, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **157**, 2, 669–674 (2011).
10. M. Kaempgen, S. Roth, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **586**, 1, 72–76 (2006).

© **Е. А. Харитоновна** – магистрант кафедры химии и экологии Казанского Федерального Университета; **Д. Д. Фазуллин** – ведущий инженер Казанского Федерального Университета, denr3@yandex.ru; **Г. В. Маврин** – к.х.н., зав. кафедрой Химии и экологии Казанского Федерального Университета, mavrin-g@rambler.ru; **И. Г. Шайхиев** – д.т.н., зав. кафедрой Инженерной экологии Казанского национального исследовательского технологического университета, ildars@inbox.ru.

© **E. A. Kharitonova** - A student of the Department of Chemistry and Ecology of the Kazan Federal University; **D. D. Faizullin** – Lead Engineer of Kazan Federal University, denr3@yandex.ru; **G. V. Mavrin** – Ph. D, head of Department of Chemistry and ecology of Kazan Federal University, mavrin-g@rambler.ru; **I. G. Shaihiiev** – Ph. D., head of Department of environmental Engineering of Kazan National Research Technological University, ildars@inbox.ru.