

Композитные мембраны с поверхностным слоем из ацетата целлюлозы для водоочистки и водоподготовки

Д. Д. Фазуллин, Л. И. Фазуллина, Г. В. Маврин,
И. Г. Шайхиев, В. О. Дряхлов

Методом многоступенчатого погружения бумажной основы в раствор ацетата целлюлозы в ацетоне получены микропористые композитные мембраны, содержащие от одного до трех ультратонких слоев. Исследованы физико-химические свойства мембран и определены параметры мембранного разделения ионов тяжелых металлов из водопроводной воды. Выявлено увеличение размера частиц и уменьшение абсолютного значения ζ -потенциала с повышением концентрации ацетата целлюлозы в ацетоне. Установлено увеличение пористости мембран с 47 до 51 % в зависимости от количества ультратонких слоев ацетата целлюлозы на поверхности подложки. Отмечено снижение влагопоглощения композитных мембран и увеличение краевого угла смачивания дистиллированной водой с $30,0^\circ$ до $68,8^\circ$ в зависимости от количества ультратонких слоев. Исследования поверхности мембраны методом сканирующей электронной микроскопии показали, что ультратонкий слой состоит из множества пор с размерами менее 1 мкм. Полосы поглощения в ИК-спектрах ацетата целлюлозы и поверхности композитной микропористой мембраны из ацетата целлюлозы (МАЦ) идентичны. Задерживающая способность композитных мембран МАЦ, установленная по ионам железа из раствора хлорида железа (III), составила от 47,5 до 97,4 % в зависимости от количества слоев ацетата целлюлозы на поверхности подложки при удельной производительности от 27,9 до 7399 $\text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ и давлении 0,35 МПа. Установлена высокая селективность микропористой мембраны из трех слоев ацетата целлюлозы (МАЦ3) по отношению к ионам тяжелых металлов содержащихся в водопроводной воде: $\text{Cr}^{3+}(96\%) > \text{Cu}^{2+}(92\%) > \text{Fe}^{3+}(90\%) > \text{Mn}^{2+}(45\%)$.

Ключевые слова: композитная мембрана, ацетат целлюлозы, краевой угол смачивания, пористость, ИК-спектры, СЭМ, ионы тяжелых металлов, задерживающая способность, селективность.

DOI: 10.30791/1028-978X-2021-2-32-40

Введение

Мембраны обладают определенным комплексом механических, физико-химических и эксплуатационных свойств, взаимосвязанных и взаимозависимых. Эти свойства мембран определяются, в общем случае, молекулярной и надмолекулярной структурой веществ, на основе которых они получены, а также их макроскопической структурой. Поэтому для получения мембран с необходимыми свойствами возможно два пути: использование новых материалов для их изготовления и модифицирование уже изготовленных мембран.

Второй путь является более быстрым и экономически выгодным. Он позволяет использовать современные высокоэффективные методики модифицирования, которые за счет химического [1, 2], физико-химического [3, 4] или физического [5, 6] воздействия на рабочую поверхность мембран придают уже готовым изделиям новые свойства, полезные в процессах разделения сред.

Одним из направлений модификации мембран является получение композитных мембран путем нанесения или получения ультратонкого слоя на полупроницаемой основе. Преимущества таких мембран заключается в широком выборе вариантов

мембран, так как разделительный слой и пористая подложка получены из различных материалов, а также малый расход дорогих и дефицитных материалов на формирование ультратонкого слоя, что обуславливает невысокую стоимость мембраны.

В качестве основы для композитных мембран используют ткани, бумаги, нетканые слои из природных и синтетических волокон, пористые пленки и волокна из полимеров, пористые изделия из металлов, стекла, керамики, уже готовые различные микрофильтрационные и ультрафильтрационные мембраны [7 – 9].

Также разнообразны материалы для нанесения разделительных поверхностных слоев: полимеры, неорганические материалы, суспензии и эмульсии [10 – 12].

Для формирования ультратонкого слоя используют: физические способы, такие как пропитка, напыление, осаждение, наложение, литье, полив, магнетронное распыление [4, 13, 14]; химические способы — полимеризация, поликонденсация, сополимеризация и др. [15, 16].

В настоящее время появляются исследования о многослойных композитных мембранах, где внутренние слои не несут, собственно, разделительных функций, а выполняют защитные функции на основании таких свойств как заряд поверхности, гидрофобность поверхности и стойкость к биообрастанию [17, 18].

В данной работе для процессов ультра- и нанофильтрации получены композитные мембраны и исследованы их свойства. В качестве образователя композитного слоя служит ацетат целлюлозы (АЦ). Преимуществом использования последнего в качестве материала рабочего слоя мембран является его высокая химическая стабильность, гидрофильность и низкая стоимость материала.

Научная новизна работы заключается в способе получения композитных мембран с различными уровнями мембранного разделения в зависимости от количества нанесенных поверхностных слоев из АЦ на основу из бумажного фильтра. В отличие от аналогичных мембран с поверхностным слоем из АЦ, предлагаемый способ отличается нанесением частиц поверхностного слоя из АЦ маканием основы мембраны в раствор. Используя растворы с различной концентрацией АЦ, возможно получение мембран с различным размером пор. Кроме того, в зависимости от количества наносимых слоев, возможно получать мембраны с требуемыми размерами пор.

Цель работы — разработка способа получения недорогих композитных мембран для процессов водоподготовки и водоочистки.

Экспериментальная часть

Композитную мембрану марки МАЦ получали методом погружения подложки в раствор АЦ в ацетоне. В качестве исходной основы, на поверхность которой наносили новый поверхностный слой, использовали обеззоленные фильтры “синяя лента” (ТУ 03-11-03). Для формирования двухстороннего покрытия мембраны, основу из фильтровальной бумаги погружали в 3 % раствор АЦ в ацетоне. После извлечения, на поверхности основы, после стекания избытка раствора, образуется ультратонкий слой АЦ. Заключительной стадией является сушка мембраны, которую проводили сначала при комнатной температуре, затем при температуре 80 °С в сушильном шкафу.

Толщина получаемой пленки полимера регулируется концентрацией раствора и повторным нанесением необходимого количества слоев. Так, в результате нанесения методом погружения нескольких слоев АЦ получены многослойные композитные мембраны состоящие из двух и трех слоев АЦ: МАЦ-2, МАЦ-3.

Распределение размеров частиц АЦ в ацетоне в зависимости от концентрации АЦ определяли методом динамического светорассеяния с помощью анализатора марки “Nano Brook Omni”, погрешность измерения размера частиц и ζ-потенциала, согласно паспорту прибора, составляет ± 10 %.

Массовое содержание АЦ в мембране определяли весовым методом по разнице масс исходной полупроницаемой основы и после нанесения композитного слоя с помощью аналитических электронных весов марки “CAS CAUW-220D”. Класс точности весов по ГОСТ Р 53228-2008 специальный (I), погрешность измерения ± 0,0001 г.

Общую пористость мембран измеряли путем пропитки образца дистиллированной водой и определением массы до и после пропитки. По полученным данным рассчитывали общую пористость по формуле:

$$\Pi = \frac{m_k - m_0}{V\rho_l} \cdot 100\% = \frac{\frac{m_k - m_0}{\rho_l}}{\frac{m_k - m_0}{\rho_l} + \frac{m_0}{\rho_s}} \cdot 100\%,$$

где ρ_l — плотность жидкости; ρ_s — плотность мембраны; m_0 — масса исходной мембраны; m_k — масса мембраны после пропитки дистиллированной водой.

Методом сидячей капли с использованием прибора “Kruss DSA 20E” определяли краевые углы смачивания исследуемых образцов мембран, погрешность измерения составляла ± 0,1°.

Изменения в исходной подложке после нанесения композитного слоя из АЦ определяли по результатам исследований ИК-спектров образцов мембран, полученных с помощью ИК-Фурье спектрометра марки “ИнфраЛЮМ ФТ-08”. Предел абсолютной погрешности шкалы волновых чисел — $\pm 0,05 \text{ см}^{-1}$.

Изменения в структуре поверхности мембран фиксировали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью сканирующего электронного микроскопа марки “LEO-1430 VP” в режиме высокого вакуума.

Эффективность композитных мембран определяли по удельной производительности, задерживающей способности по ионам железа из модельного раствора хлорида железа, а селективность и задерживающую способность по ионам тяжелых металлов — по задержанию последних из водопроводной воды. Задерживающую способность вычисляли как отношение содержания ионов металлов в водопроводной воде до и после процесса мембранного разделения. Максимальная допустимая концентрация ионов железа по постановлению правительства РФ № 1134 от 03.11.2016 г. в сточных водах составляет не более 5 мг/дм^3 , поэтому приготавливали модельный раствор из хлорида железа с содержанием ионов железа $3,8 \text{ мг/дм}^3$, близким к данному нормативу. Для определения влияния более высоких концентраций на параметры нанофильтрации, готовили модельный раствор с концентрацией ионов железа 116 мг/дм^3 . Концентрацию ионов тяжелых металлов в исходных растворах и в пермеатах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией на приборе марки “Квант Z.ЭТА”. Относительная погрешность измерения согласно методике выполнения измерений [19] составляет: для ионов железа — $\pm 25 \%$, для ионов меди — $\pm 15 \%$, для ионов хрома — $\pm 20 \%$, для ионов марганца — $\pm 15 \%$.

Процесс мембранного разделения модельного раствора и водопроводной воды проводили при рабочем давлении $0,35 \text{ МПа}$ и температуре разделяемой жидкости $24 \text{ }^\circ\text{C}$.

Результаты и обсуждения

Распределение размеров частиц АЦ в ацетоне в зависимости от концентрации представлено на рис. 1, а значения ζ -потенциала растворов приведены в табл. 1.

По результатам исследования выявлено увеличение размера частиц с ростом содержания АЦ в ацетоне. Так, в $0,1 \%$ -м растворе АЦ, размеры ча-

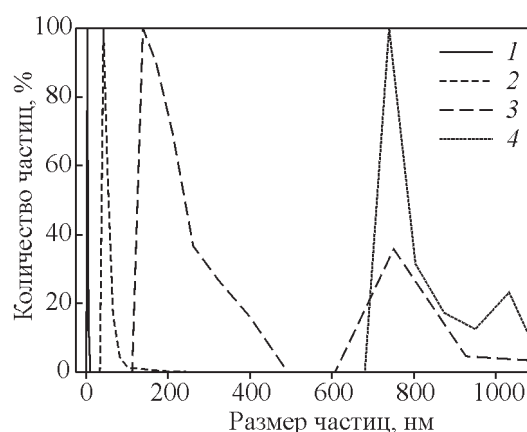


Рис. 1. Распределение частиц АЦ в ацетоне по размерам в зависимости от концентрации АЦ, масс. %: 1 — $0,1 \%$, 2 — $0,5 \%$, 3 — 1% , 4 — 3% .

Fig. 1. Distribution of cellulose acetate particles size in acetone depending on the concentration of AC, wt. %: 1 — 0.1% , 2 — 0.5% , 3 — 1% , 4 — 3% .

стиц распределены в диапазоне $0,6 - 10,7 \text{ нм}$, а при концентрации АЦ в ацетоне 3% , размеры частиц составляют $680 - 1122 \text{ нм}$. Также выявлено уменьшение абсолютного значения ζ -потенциала раствора АЦ с увеличением концентрации последнего в ацетоне (табл. 1), что свидетельствует об агрегации частиц АЦ в ацетоне.

Таблица 1

Значения ζ -потенциала дисперсной фазы раствора АЦ в ацетоне

Table 1

ζ potential of dispersed phase of cellulose acetate solution in acetone

Раствор АЦ в ацетоне, масс. %	ζ -потенциал, мВ
0,1	$-4,0 \pm 0,4$
0,5	$-1,8 \pm 0,18$
1	$-0,11 \pm 0,01$
3	$0,06 \pm 0,01$

Свойства композитных мембран МАЦ и коммерческой мембраны нанофильтрации марки ОПМН-П производства ЗАО НТЦ “Владипор” представлены в табл. 2.

После нанесения ультратонкого композитного слоя АЦ на бумажную основу, получена композитная мембрана МАЦ-1 с содержанием АЦ

Свойства композитных мембран МАЦ и коммерческой мембраны марки ОПМН-П

Table 2

Properties of MAC composite membranes and OPMN-P 000

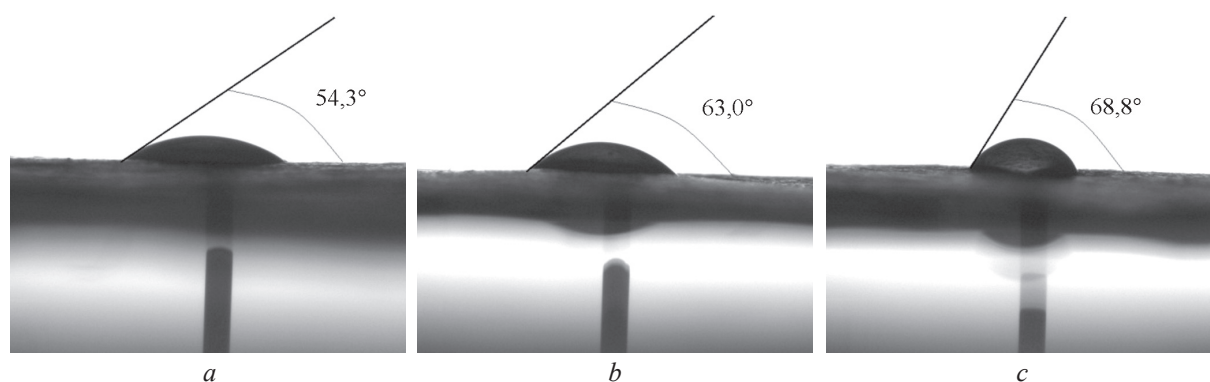
Мембрана	Количество слоев АЦ	Содержание АЦ, масс. %	Влагоемкость, %	Пористость, %
Фильтровальная бумага	—	—	66,1	71,4
МАЦ-1	1	7,4	54,9	47,0
МАЦ-2	2	28,4	50,6	47,3
МАЦ-3	3	51,5	39,0	51,0
ОПМН-П	—	—	37,0	42,4

7,4 масс. %. В результате повторного нанесения композитного слоя, массовое содержание АЦ составило 28,4 масс. %, а после нанесения третьего слоя содержание АЦ — 51,5 масс. %. По результатам исследования установлено снижение влагоемкости композитных мембран с увеличением массового содержания АЦ. Также выявлено увеличение пористости мембран с ростом количества ультратонких слоев с 47 % до 51 % после нанесения третьего слоя АЦ. Увеличение пористости композитной мембраны с повышением количества поверхностных слоев АЦ связано с образованием дополнительных пор и каналов за счет нанесения нового слоя. Пористость мембраны влияет на задерживающую способность и удельную производительность вследствие увеличения удельной площади контакта мембраны с жидкостью. Так, у композитной мембраны МАЦ-3 пористость выше на 8,6 % по сравнению с коммерческой мембраной нанофильтрации марки ОПМН-П.

Краевой угол смачивания каплей дистиллированной воды поверхности бумажной основы

мембраны составляет менее 30° . В результате нанесения композитного слоя АЦ на подложку, краевой угол смачивания повышается до $54,3^\circ$, причем последующие нанесения ультратонких слоев из АЦ приводит еще к более высоким значениям краевого угла смачивания (рис. 2). В мембране с тремя композитными слоями рассматриваемый параметр составляет $68,8^\circ$. Краевой угол смачивания каплей дистиллированной воды АЦ по литературным данным составляет 59° [12], более высокие значения краевого угла смачивания композитных мембран с двумя и тремя слоями АЦ видимо связаны с увеличением шероховатости поверхностного слоя.

По результатам электронной микроскопии, бумажная основа композитной мембраны состоит из множества волокон (рис. 3a). В результате погружения подложки в раствор АЦ в ацетоне, поверхность и поры подложки покрываются слоем из АЦ (рис. 3b). При увеличении изображения поверхности композитной мембраны, видно, что поверхностный слой состоит из множества пор с размерами до 1 мкм (рис. 3c).

Рис. 2. Краевые углы смачивания исследуемых образцов композитных мембран: *a* — МАЦ-1, *b* — МАЦ-2, *c* — МАЦ-3.Fig. 2. Contact wetting angles of the studied samples of composite membranes: *a* — MAC-1, *b* — MAC-2, *c* — MAC-3.

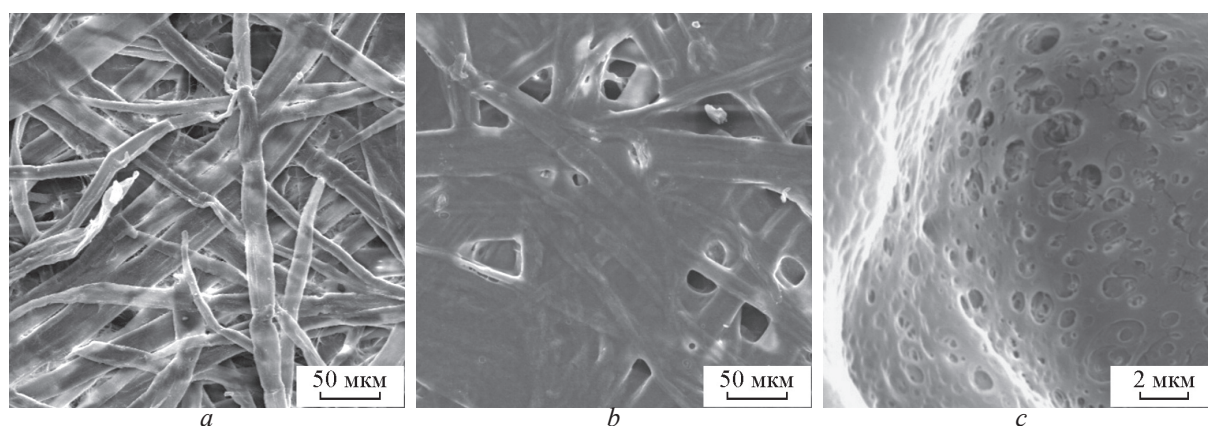


Рис. 3. СЭМ изображения композитной мембраны: *a* — подложка, *b, c* — МАЦ-1 с разным увеличением.

Fig. 3. SEM images of a composite membrane: *a* — substrate, *b, c* — MAC1 with different magnifications.

На рис. 4 представлены ИК-спектры АЦ и композитной мембраны МАЦ.

По данным рис. 4, характерные полосы поглощения АЦ и композитной мембраны МАЦ совпадают. Выявленные полосы поглощения являются характерными для АЦ: полоса поглощения 910 см^{-1} соответствует ассиметричным валентным колебаниям бензольного кольца; сильная полоса поглощения в области 1037 см^{-1} относится к валентным колебаниям С – О связи; слабая полоса поглощения в области 1369 см^{-1} отвечает симметричным деформационным колебаниям $-\text{CH}_3$ групп; полоса при 1740 см^{-1} — валентные колебания С = О связи. Интенсивная полоса поглощения в области 1230 см^{-1} относится к колебаниям С – О – С групп в сложных эфирах целлюлозы.

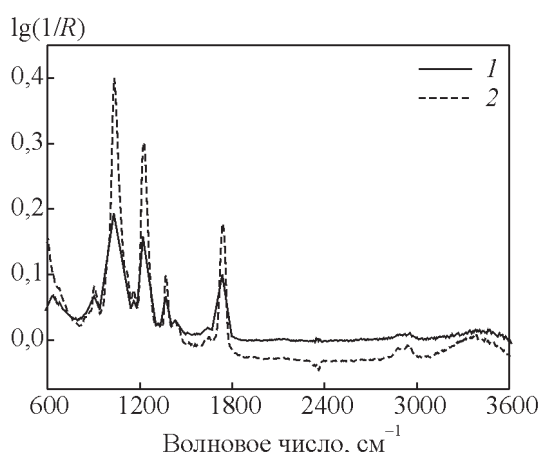


Рис. 4. ИК-спектры поглощения образцов: *1* — МАЦ, *2* — АЦ.

Fig. 4. IR absorption spectra of the samples: *1* — MAC, *2* — cellulose acetate.

Композитные мембраны можно использовать, как для процессов водоочистки, так и для водо-подготовки, для чего проведены следующие эксперименты. Эффективность процесса водоочистки с помощью композитных мембран устанавливали по следующим показателям: удельная производительность и задерживающая способность по ионам железа (табл. 3).

Из данных табл. 3 следует, что после нанесения ультратонкого слоя АЦ на бумажную основу, удельная производительность по дистиллированной воде снижается в 2,7 раза, а после нанесения второго и третьего слоя производительность снижается в 22 и 10 раз соответственно, что вполне закономерно. При повышении концентрации хлорида железа в растворе до 336 мг/дм^3 , наблюдается аналогичная зависимость.

Задерживающая способность мембран по ионам железа из раствора хлорида железа (III) представлена в табл. 4.

После разделения раствора FeCl_3 композитными мембранами наблюдается снижение концентрации ионов железа в фильтратах. Так, концентрация ионов Fe^{3+} в фильтрате после прохождения модельного раствора через мембрану МАЦ-3 при разделении раствора с начальной концентрацией $3,8\text{ мг/дм}^3$ не превышает значений предельно допустимых концентраций (ПДК) вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения. При разделении модельного раствора мембраной МАЦ-2 значение ПДК превышено в 6 раз. Задерживающая способность композитных мембран МАЦ по ионам железа составила от 47,5 до 97,4 % в зависимости количества слоев АЦ и от исходной концентрации ионов железа в растворе.

Таблица 3

Удельная производительность композитных мембран МАЦ и коммерческой мембраны марки ОПМН-П

Table 3

Specific performance of composite membranes MAC and commercial membrane OPMN-P

Наименование мембраны	Процесс	Удельная производительность мембран (при 0,35 МПа), $\text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$		
		по дистиллированной воде	по раствору FeCl_3 11 $\text{мг}/\text{дм}^3$	по раствору FeCl_3 336 $\text{мг}/\text{дм}^3$
Фильтровальная бумага	фильтрация	20390	20375	8059
МАЦ-1	МФ*	7584	7399	4101
МАЦ-2	УФ	346	203	104
МАЦ-3	НФ	34,2	27,9	24,1
ОПМН-П	НФ	136 (0,5 МПа)	—	—

*Примечание: МФ — микрофильтрация, УФ — ультрафильтрация, НФ — нанофильтрация.

Таблица 4

Задерживающая способность мембран по ионам железа (Норматив — $0,1^{1/5^2}$ $\text{мг}/\text{дм}^3$)

Table 4

The retention ability of membranes by iron ions (Standard — $0,1^{1/5^2}$ $\text{мг}/\text{дм}^3$)

Мембраны	Концентрация ионов железа, $\text{мг}/\text{дм}^3$		Задерживающая способность, %
	начальная	фильтрат	
Подложка фильтр “синяя лента”	3,8/116	2,7/87,2	28,2/24,9
МАЦ-1		0,89/60,9	76,5/47,5
МАЦ-2		0,62/20,6	83,6/82,2
МАЦ-3		0,10/11,0	97,4/95,4
ОПМН-П	3,8	0,098	97,4
Динамическая мембрана нейлон-АЦд [20]	2,0	0,084	95,8
Динамическая мембрана нейлон-ПСд [21]	96,0	4,1	95,7

¹ Предельно допустимые концентрации вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения по приказу Минсельхоза России от 13.12.2016 N 552;² Максимально допустимые значения концентраций загрязняющих веществ в сточных водах по постановлению Правительства РФ от 03.11.2016 N 1134.

Таблица 5

Селективность композитной мембраны МАЦ-3 по ионам тяжелых металлов

Table 5

Selectivity of the MAC-3 composite membrane for heavy metal ions

Показатель	Концентрация ионов металла, $\text{мг}/\text{дм}^3$		Задерживающая способность, %	ПДК ¹ , $\text{мг}/\text{дм}^3$
	начальная	фильтрат		
Ионы железа	2,02	0,21	89,7	0,3
Ионы меди	0,203	0,016	92,1	1
Ионы хрома	0,027	0,001	96,3	0,05
Ионы марганца	0,038	0,021	44,7	0,1

¹ СанПиН 2.1.4.1074-01 Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения.

С увеличением количества слоев АЦ, задерживающая способность композитных мембран МАЦ по ионам железа повышается, а при повышении концентрации ионов железа с 3,8 до 116 $\text{мг}/\text{дм}^3$ задерживающая способность снижается на 1,4 – 2 %.

Задерживающая способность полученных мембран не уступает аналогичным композитным мембранам, полученным в динамических условиях, нейлон-АЦд и нейлон-ПСд и по ионам железа составляет более 95 %. Так же определено,

что задерживающая способность коммерческой мембраны нанофильтрации марки ОПМНП, установленная при идентичных условиях, составила 97,4 %.

Эффективность композитной мембраны МАЦ-3 в процессе водоподготовки определяли в результате очистки водопроводной воды от ионов тяжелых металлов. В табл. 5 представлена задерживающая способность и селективность мембраны МАЦ-3 по ионам тяжелых металлов, присутствующим в водопроводной воде.

Из табл. 5 следует, что задерживающая способность мембраны МАЦ-3 по ионам железа ниже в водопроводной воде, чем по модельному раствору $FeCl_3$. Концентрации ионов железа в воде после мембранного разделения не превышают ПДК. Селективность мембраны МАЦ-3 по отношению к ионам металлов располагается в следующей последовательности: $Cr^{3+} > Cu^{2+} > Fe^{3+} > Mn^{2+}$.

Выводы

Предложен простой и недорогой способ получения композитных мембран с ультратонким слоем из АЦ для процессов мембранной водоочистки и водоподготовки. Данным способом возможно получать мембраны с требуемым размером пор и пористостью в зависимости от концентрации АЦ в растворе ацетона и путем нанесения нескольких поверхностных слоев.

Установлено увеличение размера частиц АЦ от его концентрации в ацетоне, повышение пористости мембран и повышение краевого угла смачивания при повторном нанесении поверхностного слоя мембраны.

Показало, что ультратонкий слой поверхности композитной мембраны МАЦ состоит из множества пор.

Определена высокая селективность мембраны по ионам хрома, меди и железа в процессе очистки водопроводной воды. Задерживающая способность мембран МАЦ и МАЦ-2 по ионам железа уступает мембране МАЦ-3, поэтому данные мембраны возможно использовать для предварительной очистки воды перед процессами нанофильтрации или обратного осмоса.

Практическое применение композитной мембраны МАЦ-3 — для водоочистки и водоподготовки, где показана высокая задерживающая способность по ионам железа, не уступающая коммерческой мембране нанофильтрации марки ОПМН-П.

Работа выполнена при финансовой поддержке по гранту Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (МК-1107.2019.8).

Литература/References

1. Fazullin D.D., Mavrin G.V., Shaikhiev I.G., Haritonova E.A. Separation of oil products from aqueous emulsion sewage using a modified nylon-polyaniline membrane. *Petroleum Chemistry*, 2016, v. 56(5), p. 454 – 458.
2. Structural parameters reduction in polyamide forward osmosis membranes via click modification of the polysulfone support. *Colloids and Surfaces A-physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, v. 585, p. 124082.
3. Morshed M., Zimmer A., Broch L., Alem H., Roizard D. PDMS membranes modified by polyelectrolyte multilayer deposition to improve OSN separation of diluted solutes in toluene. *Separation and Purification Technology*, 2020, v. 237, p. 116331.
4. Badaraev A.D., Koniaeva A., Krikova S.A. et al. Piezoelectric polymer membranes with thin antibacterial coating for the regeneration of oral mucosa. *Applied Surface Science*, 2020, v. 504, p. 144068.
5. Fazullin D.D. The modification of thin-film polymeric membranes by microwave radiation in a range of decimeter waves. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, 2019, v. 14, iss. 22, pp. 3889 – 3896.
6. Neumann S., Bengtson G., Meis D., Filiz V. Thermal cross linking of novel azide modified polymers of intrinsic microporosity-effect of distribution and the gas separation performance. *Polymers*, 2019, v. 11, iss. 8, p. 1241.
7. Deng Y., Han D., Deng Y.Y. et al. Facile one-step preparation of robust hydrophobic cotton fabrics by covalent bonding polyhedral oligomeric silsesquioxane for ultrafast oil/water separation. *Chemical Engineering Journal*, 2020, v. 379, p. UNSP 122391.
8. Kouhestani F., Torangi M.A., Motavalizadehkakhky A., Karazhyan R., Zhiani R. Enhancement strategy of polyethersulfone (PES) membrane by introducing pluronic F127/graphene oxide and phytic acid/graphene oxide blended additives: preparation, characterization and wastewater filtration assessment. *Desalination and Water Treatment*, 2019, v. 171, pp. 44 – 56.
9. Duong P.H.H., Kuehl V.A., Mastorovich B., Hoberg J.O., Parkinson B.A., Li-Oakey K.D. Carboxyl-functionalized covalent organic framework as a two-dimensional nanofiller for mixed-matrix ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 2019, v. 574, pp. 338 – 348.
10. At W.N.S.W., Lun A.W., Mohammad A.W. Role of graphene oxide in support layer modification of thin film composite (TFC) membrane for forward osmosis application. *Jurnal Kejuruteraan*, v. 31, iss. 2, pp. 327 – 334.

11. Khayet M., Garcia-Payo C., Matsuura T. Superhydrophobic nanofibers electrospun by surface segregating fluorinated amphiphilic additive for membrane distillation. *Journal of Membrane Science*, 2019, v. 588, p. UNSP 117215.
12. Fazullin D.D., Mavrin G.V. Separation of water-oil emulsions using composite membranes with a cellulose acetate surface layer. *Chemical and Petroleum Engineering*, 2019, v. 55, iss. 7 – 8, p. 649 – 656.
13. Jashni E., Hosseini S.M. Promoting the electrochemical and Separation properties of heterogeneous cation exchange membrane by embedding 8-hydroxyquinoline ligand: Chromium ions removal. *Separation and Purification Technology*, 2020, v. 234, p. 116118.
14. Fazullin D.D., Fazylova R.D., Fazullina L.I., Mavrin G.V. Obtaining and properties of a composite membrane with a surface layer of cellulose acetate. *Journal of Physics: Conference Series*, 2019, v. 1347, p. 012035.
15. Andreeva M., Loza N., Kutenko N., Kononenko N. Polymerization of aniline in perfluorinated membranes under conditions of electrodiffusion of monomer and oxidizer. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2020, v. 24, iss. 1, pp. 101 – 110.
16. Liu Y., Han Q., Li T.T., Hua J. et al. Heparin reduced dialysis through a facile anti-coagulant coating on flat and hollow fiber membranes. *Journal of Membrane Science*, 2020, v. 595, p. 117593.
17. Khan R., Khan M.K., Wang H., Xiao K., Huang X. Grafting D-amino acid onto MF polyamide nylon membrane for biofouling control using biopolymer alginate dialdehyde as a versatile platform. *Separation and Purification Technology*, 2020, v. 231, p. 115891.
18. Gao F., Wang J., Zhang H. W. et al. Aged PVDF and PSF ultrafiltration membranes restored by functional polydopamine for adjustable pore sizes and fouling control. *Journal of Membrane Science*, 2019, v. 570, pp. 156 – 167.
19. М-МВИ 539-03 Методика выполнения измерений массовых концентраций металлов: алюминия, железа, кадмия, кобальта, марганца, меди, никеля, свинца, титана, хрома, цинка в питьевой, природной и сточной воде атомно-абсорбционным методом с ЭТА, ООО “Мониторинг”, 2003.
Koroleva T.M. *Metodika vypolneniya izmereny massovykh kontsentratsy metallov: alyuminiya, zheleza, kadmiya, kobalta, margantsa, medi, nikelya, svintsya, titana, khroma, tsinka v pityevoy, prirodnoy i stochnoy vode atomno-absorbtsionnym metodom s ETA* [Method for measuring mass concentrations of metals: aluminum, iron, cadmium, cobalt, manganese, copper, nickel, lead, titanium, chromium, zinc in drinking, natural and waste water by atomic absorption method with ETA]. St-Petersburg, Monitoring Ltd. Publ., 2003, M-MVI 539-03.
20. Fazullin D.D., Fazylova R.D. Purification of water from heavy metal ions by a dynamic membrane with a surface layer of cellulose acetate. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.*, 2020, v. 421, p. 062032.
21. Фазуллин Д.Д., Маврин Г.В., Фазылова Р.Д., Шайхиев И.Г. Очистка воды от ионов меди и железа динамической мембраной нейлон-полистирол. *Вестник Технологического Университета*, 2019, т. 22, № 6, с. 93 – 97.
Fazullin D.D., Mavrin G.V., Fazylova R.D., Shaikhiev I.G. Ochistka vody ot ionov medi i zheleza dinamicheskoy membranoy neylon-polistirol [Water purification from copper and iron ions with a nylon-polystyrene dynamic membrane]. *Vestnik Tekhnologicheskogo Universiteta — Bulletin of the Technological University (Kazan)*, 2019, vol. 22, no. 6, pp. 93 – 96.

Статья поступила в редакцию — 10.03.2020 г.
после доработки — 25.08.2020 г.
принята к публикации — 26.08.2020 г.

Фазуллин Динар Дильшатович — Казанский федеральный университет (423810, Набережные Челны, проспект Мира, 68/19), кандидат технических наук, доцент кафедры химии и экологии, специалист в области мембранных технологий. E-mail: denr3@yandex.ru.

Фазуллина Лейсан Ильдаровна — Казанский федеральный университет (423810, Набережные Челны, проспект Мира, 68/19), сотрудник инженерингового центра Набережночелнинского института КФУ, специалист в области инструментальных методов исследования водных объектов. E-mail: fazullinaleisan@yandex.ru.

Маврин Геннадий Витальевич — Казанский федеральный университет (423810, Набережные Челны, проспект Мира, 68/19), кандидат химических наук, заведующий кафедры химии и экологии, специалист в области экологического мониторинга и процессов сорбции. E-mail: mavrin-g@rambler.ru.

Шайхиев Ильдар Гильманович — Казанский национальный исследовательский технологический университет (420015, Казань, Карл Маркса, 68), доктор технических наук, заведующий кафедры инженерной экологии, специалист в области методов очистки воды. E-mail: ildars@inbox.ru.

Дряхлов Владислав Олегович — Казанский национальный исследовательский технологический университет (420015, Казань, Карл Маркса, 68), кандидат технических наук, доцент кафедры инженерной экологии, специалист в области физико-химических методов модификации мембран. E-mail: vladisloved@mail.ru.

Composite membranes with cellulose acetate surface layer for water treatment

D. D. Fazullin, L. I. Fazullina, G. V. Mavrin, I. G. Shaikhiev, V. O. Dryakhlov

Microporous composite membranes containing from one to three ultrathin layers were obtained by multistage immersion of a paper base in a solution of cellulose acetate in acetone. The physicochemical properties of membranes have been studied and the parameters of membrane separation of heavy metal ions from tap water have been determined. An increase in the particle size and a decrease in the absolute value of the ζ -potential with an increase in the concentration of cellulose acetate in acetone were revealed. It was found that the porosity of the membranes increased from 47 % to 51 % depending on the number of ultrathin cellulose acetate layers on the substrate surface. A decrease in the moisture absorption of composite membranes and an increase in the contact angle of wetting with distilled water from 30.0° to 68.8°, depending on the number of ultrathin layers, were noted. Microscopic examination of the membrane surface showed that the ultrathin layer consists of many pores with sizes less than 1 micron. The absorption bands in the IR spectra of cellulose acetate and the surface of the composite microporous cellulose acetate (MAC) membrane are identical. The retention capacity of MAC composite membranes, determined by iron ions from an iron (III) chloride solution, ranged from 47.5 to 97.4 % depending on the number of cellulose acetate layers on the substrate surface with a specific productivity of 27.9 to 7399 dm³/(m²·h) and a pressure of 0.35 MPa. A high selectivity of a microporous membrane of three layers of cellulose acetate (MAC3) with respect to heavy metal ions contained in tap water was established: Cr³⁺ (96 %) > Cu²⁺ (92 %) > Fe³⁺ (90 %) > Mn²⁺ (45 %).

Keywords: composite membrane, cellulose acetate, contact angle, porosity, IR spectra, SEM, heavy metal ions, retardation, selectivity.

Fazullin Dinar — Naberezhnye Chelny Institute, branch of Kazan Federal University (Naberezhnye Chelny, 423810, prosp. Mira, 68/19), PhD (Eng), associate professor of chemistry and ecology department, specialist in membrane technology. E-mail: denr3@yandex.ru.

Fazullina Leysan — Naberezhnye Chelny Institute, branch of Kazan Federal University (Naberezhnye Chelny, 423810, prosp. Mira, 68/19), employee of engineering center, specialist in instrumental methods for the study of water bodies. E-mail: fazullinaleisan@yandex.ru.

Mavrin Gennady — Naberezhnye Chelny Institute, branch of Kazan Federal University (Naberezhnye Chelny, 423810, prosp. Mira, 68/19), PhD (Chem), head of chemistry and ecology department, specialist in environmental monitoring and sorption processes. E-mail: mavrin-g@rambler.ru.

Shaikhiev Ildar — Kazan National Research Technological University (Kazan, 420015, Karl Marx str, 68), Dr Sci (Eng), head of engineering ecology department, specialist in water treatment methods. E-mail: ildars@inbox.ru.

Dryakhlov Vladislav — Kazan National Research Technological University (Kazan, 420015, Karl Marx str, 68), PhD (Eng), associate professor of engineering ecology department, specialist in the field of physicochemical methods for membrane modification. E-mail: vladisloved@mail.ru.