

УДК 66.081.6-278

*Фазуллин Д.Д., кандидат технических наук, доцент, доцент, Набережночелнинский институт ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»*

*Фазуллин Л.И., Набережночелнинский институт ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»*

*Маврин Г.В., кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой, Набережночелнинский институт ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»*

### НАНОФИЛЬТРАЦИЯ ВОЗДУХА ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛЛЮТАНТОВ КОМПОЗИЦИОННЫМИ МЕМБРАНАМИ

*Аннотация: для разделения газо-воздушной смеси, содержащей органические соединения использовали нанофильтрационные мембраны. Мембрану получили на подложке из фильтровальной бумаги методом полива трехкомпонентным раствором полимера. Поверхностные слои наносились на подложку, последовательно чередуя этапы сушки мембраны. Задерживающая способность мембран исследовалась по разделению модельных смесей бензин-воздух. Средняя задерживающая способность полученной мембраны близка к 90 %, а по ароматическим соединениям более 90%.*

*Ключевые слова: нанофильтрация, композиционная мембрана, ацетат целлюлозы, очистка воздуха, промышленные выбросы, выбросы автотранспорта, алканы.*

Методы очистки промышленных выбросов от органических соединений обработки основаны на методах абсорбции, на скрубберах, на поглощении твердыми сорбентами типа активированного угля, на основе химической сорбции и сжигании отходящих газов в камерах дожигания при высоких температурах. Так же есть методы очистки от органических соединений каталитического разложения, окисления озоном, обработка плазмой и мембранные методы газоразделения. Но чаще всего очистка воздуха от органических соединений проводится термическими методами в газовых камерах дожигания при рабочей температуре 1200–1400 °С. Однако

эффективность термической обработки оказывается не высокой из-за больших энергетических затрат и загрязнения атмосферы продуктами сжигания природного газа и органических соединений: оксидов азота, оксида и диоксида углерода, золы и других соединений.

Мембранные методы разделения газов имеют преимущества по сравнению с другими (например, такие как энергетическая и экономическая эффективность), поскольку не требуют фазового перехода со значительными затратами энергии. Мембранное разделение газов используется для очистки газов от выбросов производственных предприятий, а также для улавливания углекислого газа из выбросов электростанций [1,2].

Для удаления органических соединений, содержащихся в воздухе, используют полимерные мембраны из полиамида, полиэфирсульфона, полиэфирамида, полисульфона, полиимида, поликарбоната, ацетата целлюлозы [3-6]. Чаще всего для разделения газовых сред применяются мембраны в форме полых волокон [7,8].

Мембраны на основе из ацетата целлюлозы также применяют для процессов газоразделения. В работе [9] мембраны из ацетата целлюлозы использовали для разделения паровоздушной смеси водорода с углекислым газом при давлении 0,2 МПа, при этом селективность составила 84%. А в работе [10] исследовали разделение смеси метан – углекислый газ с помощью полуволоконной мембраны из ацетата целлюлозы.

Цель данной работы заключается в исследовании возможности применения композиционных мембран нанофильтрации с поверхностным слоем из ацетата целлюлозы для очистки воздуха от летучих органических соединений.

В данном сообщении описываются способ очистки воздуха от алканов с помощью композиционной мембраны на подложке бумаги с поверхностным слоем из ацетата целлюлозы.

Мембраны получены на подложке из фильтровальной бумаги «синяя лента», на поверхность которой наносили последовательно три слоя из ацетата целлюлозы (АЦ).

Массовое содержание АЦ в мембране определяли весовым методом по разнице масс исходной полупроницаемой основы и мембраны с нанесенным композиционным слоем с помощью аналитических электронных весов марки «CAS CAUW-220D». Класс точности весов по ГОСТ Р 53228-2008 специальный (I), погрешность измерения  $\pm 0,0001$  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:

$$\Pi = \frac{(m_k - m_0)}{V\rho_{\text{ж}}} 100\% = \frac{\frac{m_k - m_0}{\rho_{\text{ж}}}}{\frac{m_k - m_0}{\rho_{\text{ж}}} + \frac{m_0}{\rho_{\text{т}}}} 100\%$$

где:  $\rho_{\text{ж}}$  - плотность раствора;

$\rho_{\text{т}}$  - плотность материала мембраны;

$m_0$  - масса исходной мембраны;

$m_k$  - масса мембраны после пропитки дистиллированной водой.

Процесс очистки воздуха, содержащего органические соединения, провели с помощью композиционной мембраны МАЦЗ и коммерческой мембраны марки ОПМН-П на лабораторной установке мембранного разделения, состоящей из емкости с органическим соединением, вакуумного насоса, манометра, мембранного элемента и тедларового пакета для сбора очищенного воздуха.

Для оценки эффективности процесса очистки воздуха определяли удельную производительность мембран по газо-воздушной смеси, определяли задерживающую способность мембраны по органическим соединениям: гексан, гептан, бензол, толуол, ксилолы, этилбензол. Концентрацию последних в исходной и очищенной газо-воздушных смесях измеряли методом газовой хроматографии на портативном газовом хроматографе марки ФГХ-1 производства НПФ «ЭКАН» с

фотоионизационным детектором (ФИД) с криптоновой вакуумной ультрафиолетовой лампой.

В результате последовательного нанесения трех слоев АЦ из 5 % раствора ацетона на поверхность основы из фильтровальной бумаги «синяя лента» получена композиционная мембрана МАЦЗ. Полученную мембрану и коммерческую мембрану ОПМН-П использовали для очистки газо-воздушной смеси от органических соединений. Характеристики мембран представлены в таблице 1.

Таблица 1

Характеристики мембран

Мембрана	Содержание АЦ, % (по массе)	Общая пористость, %	Толщина мембраны, мкм	Краевой угол смачивания мембран, град.
Бумажный фильтр	-	72,2	90	30,0
МАЦЗ	48,0	51,3	103	68,7
ОПМН-П	-	44,5	-	71,5

По данным таблицы 1 содержание АЦ в составе мембраны МАЦЗ составило 48 % по массе. Общая пористость бумажной подложки составляет 72,2 %, а после нанесения слоя АЦ мембраны составила 51,3%, что выше общей пористости мембраны ОПМН-П. Толщина композиционной мембраны МАЦЗ составляет 103 мкм. По данным краевого угла смачивания мембраны обладают гидрофильной поверхностью.

Мембраны использовали для очистки газо-воздушной смеси, состоящей из органических соединений. Состав исходной газо-воздушной смеси бензин-воздух представлены на рисунке 1.

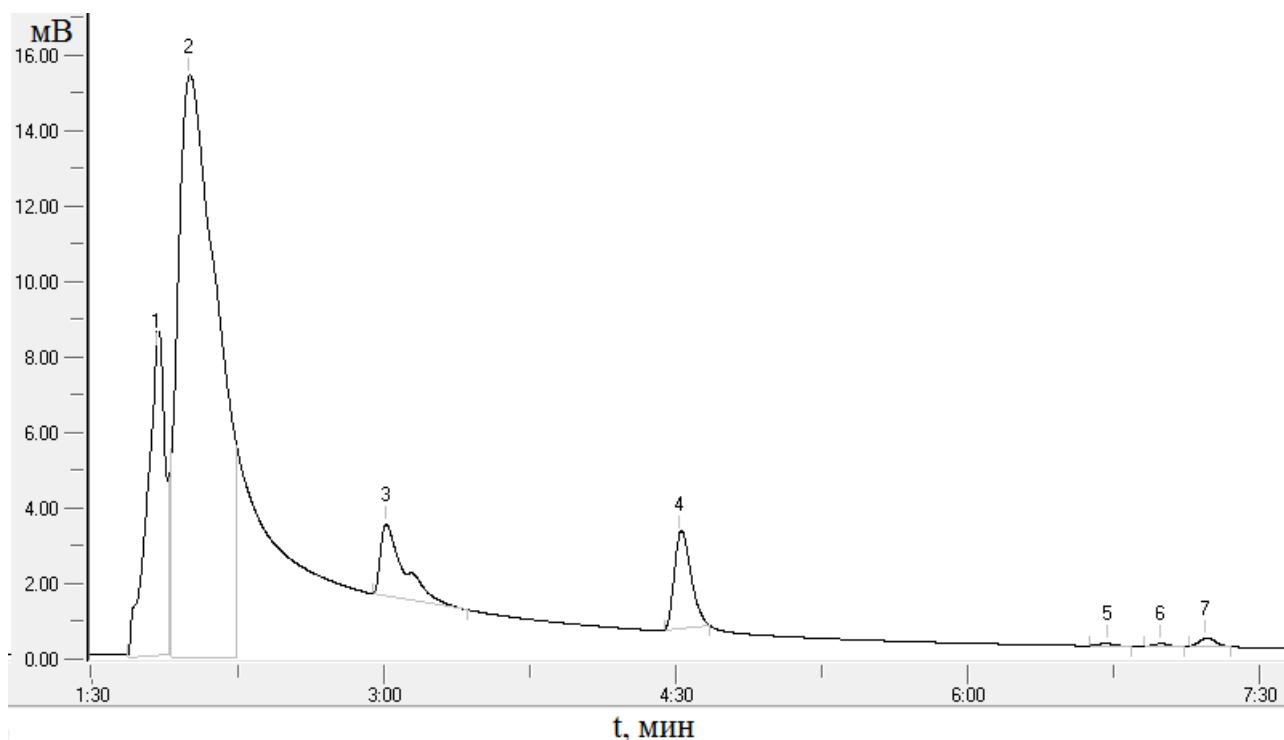


Рис. 1 Хроматограммы паровоздушной смеси бензин-воздух (1-гексан; 2-гептан; 3-бензол; 4-толуол, 5,6-ксилолы, 7-этилбензол).

Время выхода пика гексана и гептана в хроматограмме 1:50 и 2:05 минут соответственно, кроме алканов в исходной смеси бензин-воздух выявлены пики ароматических углеводородов бензола, толуола, ксилолов и этилбензола. Концентрации установленных органических соединений представлены в таблице 2.

Таблица 2  
Концентрация органических соединений в исходной паровоздушной смеси бензин-воздух и после разделения

Соединение	Концентрация, мг/м <sup>3</sup>		
	Исходная паровоздушная смесь	Фильтрат МАЦЗ	Фильтрат ОПМН-П
Гексан	1990	248	161
Гептан	7060	614	509
Бензол	222	77,1	54,3
Толуол	100	9,9	3,8
Ксилолы	15,4	1,21	0,22
Этилбензол	3,8	0,17	<0,05

В составе модельной паровоздушной смеси бензин-воздух методом газовой хроматографии установлено содержание следующих органических соединений в порядке уменьшения их концентрации: гептан, гексан, бензол, толуол, ксилолы, этилбензол. Разделение паровоздушной смеси с помощью нанофильтрационных мембран МАЦЗ и ОПМН-П приводит к снижению их концентрации.

Результаты расчета задерживающей способности мембран по летучим органическим соединениям представлены в таблице 3.

Таблица 3

Соединение	Концентрация в исходной смеси, мг/м <sup>3</sup>	Задерживающая способность мембран	
		Задерживающая способность, %	
		Фильтрат МАЦЗ	Фильтрат ОПМН-П
Гексан	1990	87,5	91,9
Гептан	7060	91,3	92,8
Бензол	222	65,3	75,5
Толуол	100	90,1	96,2
Ксилолы	15,4	92,2	98,7
Этилбензол	3,8	94,7	100

Высокая задерживающая способность композиционной мембраны МАЦЗ установлена по этилбензолу, ксилолам, гептану и толуолу, по остальным соединениям эффективность ниже 90 %. Задерживающая способность коммерческой мембраны выше, чем у полученной мембраны и в среднем по установленным показателям составляет 92%. Задерживающая способность у полученной мембраны в среднем составляет 87 %.

Для выявления зависимости задерживающей способности мембраны от размеров молекулы результаты сравнили с литературными данными молекулярной рефракции разделяемых мембраной соединений. Молекулярная рефракция мера электронной поляризуемости вещества, имеет размерность объёма, по порядку величины совпадает с объёмом всех молекул в граммолекуле. Таким образом, молекулярная рефракция характеризует объём молекулы вещества и связана с молярной массой вещества и его плотностью.

Результаты по задерживающей способности мембран сравнили с показателем молекулярной рефракции задерживаемых органических соединений (рис. 2).

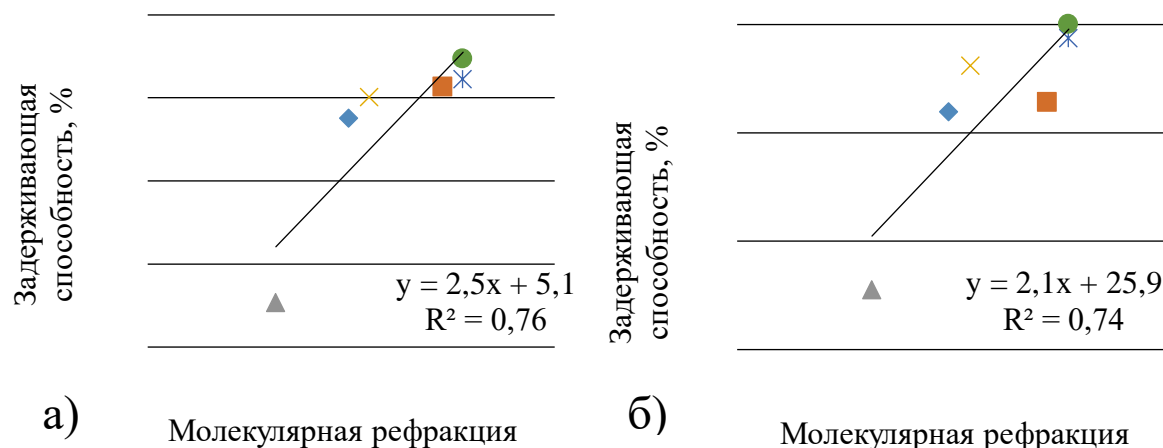


Рис. 2 Корреляция зависимости задерживающей способности мембран от показателя молекулярной рефракции разделяемых органических соединений из паровоздушной смеси бензин-воздух: а) мембраны МАЦ3; б) мембрана ОПМН-П.

С увеличением показателя молекулярной рефракции разделяемых летучих органических соединений присутствующих в паровоздушной смеси наблюдается повышение задерживающей способности нанофильтрационных мембран (рис. 2). Коэффициент корреляции данной зависимости по результатам исследования близка к 0,8.

### Выводы

В результате исследования состава паровоздушной смеси бензин-воздух методом газовой хроматографии установлено содержание следующих органических соединений в порядке уменьшения их концентрации: гептан, гексан, бензол, толуол, ксилолы, этилбензол. Для удаления летучих органических соединений, паровоздушную смесь разделили с помощью нанофильтрационных мембран. Высокая задерживающая способность композиционной мембраны МАЦ3 установлена по ксилолам, толуолу и гептану, по остальным соединениям эффективность ниже 90 %. Задерживающая способность полученной мембраны в среднем составила 87 %.

Мембрана МАЦЗ показала неплохую эффективность при разделении летучих органических соединений из воздушной смеси, в связи данным обстоятельством возможно применение данной мембраны для очистки промышленных выбросов и воздуха рабочей зоны от алканов, углеводородов ароматического ряда и спиртов.

#### **СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ**

1. Lee S. Separation of greenhouse gases (SF<sub>6</sub>, CF<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>) in an industrial flue gas using pilot-scale membrane/ S. Lee, J.W. Choi, S.H. Lee/ Separation and purification technology.-2015.-V. 148.-P.15-24.
2. Brunetti A. A. Membrane technologies for CO<sub>2</sub> separation / A.A. Brunetti, F. Scura, G. Barbieri, E. Drioli / Journal of Membrane Science.- 2010.- V. 359.- P. 115-125.
3. Fazullin D.D. 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 / Inorganic Materials: Applied Research.-2021.- V. 12.- P. 1229-1235.
4. Fazullin D.D. Parameters of Household Wastewater Treatment Using Composite Membranes with a Surface Layer of Cellulose Acetate / D.D. Fazullin, G.V. Mavrin, V.O. Dryakhlov, I.G. Shaikhiev, E.A. Golovnina / Membranes and Membrane Technologies.- 2021.- V. 3.- P. 419-425.
5. Chang P.T. Creating membrane-air-liquid interface through a rough hierarchy structure for membrane gas absorption to remove CO<sub>2</sub> / Chang P.T., Baharuddin I.M., Low S.C./ International Journal Of Energy Research.- 2021.- P. 1-16. DOI: 10.1002/ er.7500.
6. Muntha S.T. Progress in Applications of Polymer-Based Membranes in Gas Separation Technology / S.T. Muntha, A. Kausar, M. Siddiq / Polymer-plastics technology and engineering.-2016.-V. 55.-P. 1282-1298.
7. Li G.Q. A review - The development of hollow fibre membranes for gas separation processes / G.Q. Li, W. Kujawski, S. Koter / International Journal Of Greenhouse Gas Control.-2021.-V. 104.-P. 103195.

8. Boaretti C. Electrospun active media based on polyvinylidene fluoride (Pvdf)-graphene-TiO<sub>2</sub> nanocomposite materials for methanol and acetaldehyde gas-phase abatement / C. Boaretti, G. Vitiello, G. Luciani, A. Lorenzetti, M. Modesti, M. Roso / *Catalysts*.- 2020.-V. 10.- P. 1-13.
  9. Scholes C.A. Membrane gas separation applications in natural gas processing / C.A. Scholes, G.W. Stevens, S.E. Kentish / *Fuel*.- 2012.- V. 96.- P. 15-28.
  10. Pak S.H. Preparation of Cellulose Acetate Hollow-Fiber Membranes for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Separation / S.H. Pak, Y.W. Jeon, H.C. Koh / *Environmental Engineering Science*.- 2016.- V. 33.- P. 17-24.
- 

*Fazullin D.D., Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Associate Professor, Naberezhnye Chelny Institute of the Kazan (Volga Region) Federal University*

*Fazullin L.I., Naberezhnye Chelny Institute of the Kazan (Volga Region) Federal University*

*Mavrin G.V., Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Head of the Department, Naberezhnye Chelny Institute of the Kazan (Volga Region) Federal University (Volga Region) Federal University*

#### NANOFILTRATION OF AIR FROM ORGANIC POLLUTANTS BY COMPOSITE MEMBRANES

*Abstract: Nanofiltration membranes were used to separate a gas-air mixture containing organic compounds. The membrane was obtained on a substrate of filter paper by watering with a three-component polymer solution. The surface layers were applied to the substrate by sequentially alternating the drying steps of the membrane. The retention capacity of the membranes was investigated by separating model gasoline-air mixtures. The average retention capacity of the membranes obtained was close to 90%, and more than 90% for aromatic compounds.*

*Keywords: nanofiltration, composite membrane, cellulose acetate, air purification, industrial emissions, motor vehicle emissions, alkanes.*