

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Києво-Могилянська академія»
Факультет природничих наук
Кафедра хімії

Кваліфікаційна робота

Освітній ступінь - бакалавр

на тему: «ТРАНСПОРТНІ ВЛАСТИВОСТІ МІКРОФІЛЬТРАЦІЙНИХ
ПВДФ МЕМБРАН З ФОТОКАТАЛІТИЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ У
ПРОЦЕСІ РОЗДІЛЕННЯ ЕМУЛЬСІЙ»

Виконала студентка
4-го року навчання,
спеціальність 102-Хімія

Смола Катерина Сергіївна

Науковий керівник: Колесник І.С.

Рецензент Гузицький К.С.
(прізвище і підпис)

Кваліфікаційна робота захищена
з оцінкою «відмінно (93)»

Секретар ЕК Колесник І.С.
«14» червня 2021 р.

Київ 2021

Міністерство освіти і науки України
Національний університет «Києво-Могилянська академія»
Факультет природничих наук
Кафедра хімії

Кваліфікаційна робота

Освітній ступінь - бакалавр

на тему: «**ТРАНСПОРТНІ ВЛАСТИВОСТІ МІКРОФІЛЬТРАЦІЙНИХ
ПВДФ МЕМБРАН З ФОТОКАТАЛІТИЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ У
ПРОЦЕСІ РОЗДІЛЕННЯ ЕМУЛЬСІЙ**»

Виконала студентка
4-го року навчання,
спеціальність 102-Хімія

Смола Катерина Сергіївна

Науковий керівник: Колесник І.С.

Рецензент _____
(прізвище і підпис)
Кваліфікаційна робота захищена
з оцінкою « _____ »

Секретар ЕК _____
« ____ » _____ 2021 р.

Київ 2021

ЗМІСТ

ВСТУП.....	4
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД	6
1.1 Методи одержання фотокаталізаторів	6
1.2. Механізм дії фотокаталізаторів	10
1.3. Модифікація мембран фотокаталізаторами.....	11
1.4. Методи підтвердження модифікації мембран.	13
1.5. Методи запобігання забруднення мембран.	15
1.6. Характеристика та класифікація стабілізаторів емульсій.....	17
1.7 Фактори, які впливають на стабільність емульсій.	18
1.8. Основні методи розділення емульсій.....	19
1.8.1. Мембранне розділення емульсій.	20
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	21
2.1. Методика модифікування ПВДФ мембран.....	21
2.2. Методика приготування емульсії.	21
2.3. Методика проведення мембранної фільтрації	21
2.4. Отримані результати	22
РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ ТА УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	33
3.1. Модифікування ПВДФ мембран графітоподібним нітридом карбону.	33
3.2. Дослідження характеристик емульсій.....	38
3.3. Вивчення транспортних властивостей мембран.....	40
ВИСНОВКИ	45
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	46

УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ

J_v – продуктивність

L_p – водопроникність

R_m – опір мембрани

R_s – опір шару забруднювача

ВСТУП

У зв'язку з швидким ростом населення Землі та стрімкою індустріалізацією потреба в чистій прісній воді значно зростає. Рослинництво, тваринництво, текстильна промисловість потребують великі кількості води для оптимального функціонування. За даними науково-дослідницького інституту ЮНЕСКО з вивчення водних ресурсів для виготовлення однієї бавовняної сорочки потрібно 4100 л води, а для виробництва однієї пари шкіряних туфель – 8000 л [1]. Через таке масштабне використання водних ресурсів існує необхідність повторного використання виробничих стічних вод.

Основною мотивацією для очистки стічних вод залишається погіршення стану екології, через забруднення водойм та ґрунтів, що зі свого боку впливає на всі живі організми.

Велику небезпеку несуть маслянисті стічні води, які утворюються на нафтохімічних, текстильних, шкірообробних, харчових підприємствах. Становить загрозу активне добування нафти: переробка нафти, зберігання, транспортування утворюють багато маслянистих стічних вод [2].

Для очистки стічних вод застосовують традиційні методи очистки, такі як флотація, електрокоагуляція, термічна обробка, хімічні очистки. Ці методи мають багато недоліків: низька ефективність - вони ефективні лише для розділення нестабільних емульсій з великим розміром крапель дисперсної фази; висока вартість експлуатації через значні енергозатрати; утворення вторинних забруднювачів.

На щастя, посилення екологічного контролю привело до необхідності пошуку більш ефективного та економічно вигідного процесу. Використання мембранних технологій у процесі очистки маслянистих стічних вод показали високу ефективність розділення, відносно низьку вартість експлуатації та незначні енергозатрати [3-5].

Для процесу мембранної фільтрації застосовують різні типи мембран: мікрофільтраційні (МВ), ультрафільтраційні (УФ), нанофільтраційні (НФ),

мембрани для зворотного осмосу (ЗО). Залежно від поставленої мети підбирають необхідний тип мембрани.

Актуальність теми. Для очистки маслянистих стічних вод, як правило, використовують мікрофільтраційні полімерні мембрани, які часто виготовляються з гідрофобного полімеру, що призводить до забруднення мембран маслянистими речовинами. Забруднення мембран є чи не єдиним недоліком мембранної фільтрації. Маслянисті речовини осідають на поверхні мембрани, утворюючи гідрофобний шар, який відштовхує молекули води; краплі олії можуть забивати пори мембрани, ускладнюючи проходження через них води, що суттєво впливає на продуктивність мембрани та зменшує час її експлуатації. Для вирішення цих проблем використовують різні методи модифікації мембран [6].

Метою моєї роботи було: дослідити транспортні властивості ПВДФ мембран, модифікованих поліетиленіміном і графітоподібним нітридом карбону, у процесі мікрофільтрації емульсій «вазелінова олія – вода», стабілізованих ПАР різної природи.

Відповідно до поставленої мети та аналізу літературних джерел було необхідно виконати такі завдання:

- модифікувати ПВДФ мембрани поліетиленіміном та графітоподібним нітридом карбону та проаналізувати морфологію їхньої поверхні методом СЕМ-ЕДС та АСМ;

- дослідити характеристики емульсій «вазелінова олія – вода», стабілізованих ПАР різної природи, методом динамічного світлорозсіювання;

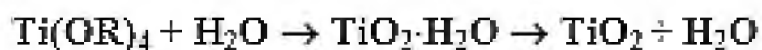
- дослідити транспортні властивості немодифікованої та модифікованої мембран у процесі мікрофільтрації емульсій.

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Методи одержання фотокаталізаторів

Фізико-хімічні характеристики та фотокаталітична активність фотокаталізатора безпосередньо залежать від способу одержання. Популярним методом одержання фотокаталізаторів є золь-гель метод [7].

Золь-гелевий метод базується на перетворення водного чи спиртового розчину металоорганічних речовин(алкоголяти) чи неорганічних солей(хлориди, нітрати, сульфати) шляхом неорганічної полімеризації в неорганічну тверду речовину. Металоорганічні речовини та неорганічні солі в золь-гель технології називаються прекурсорами. Це речовини, які при певних умовах утворюють міцели з яких далі будуть формуватися зародки наночастинок золю. Для гідролізу та поліконденсації в реакційну суміш вводять воду, як каталізатор, можуть додавати луг чи кислоту. Як наслідок гідролітичної поліконденсації молекул прекурсора утворюється тверда фаза – наночастинок з розміром 1-100нм. З часом відбувається старіння утвореного золю. За звичайних умов утворюється ксерогель, за суперкритичних –аерогель. Далі гель проходить термічну обробку. В результаті одержують матеріал з якого формують фотокаталізатори. Нерідко для синтезу TiO_2 як прекурсор використовують тетрабутилат титану. Гідроліз можна описати рівнянням:



Через можливість регулювати різні параметри синтезу можна одержати фотокаталізатори з заданими властивостями для виконання необхідної задачі. Це дієвий метод адаптації оксидів металів до конкретних потреб, оскільки можна регулювати велику кількість параметрів, наприклад: природу прекурсорів, рН, температуру та час реакції, концентрації реагентів, природу та концентрацію

каталізатора, температуру старіння та час, додавання органічних добавок та кількість доданої води [8-10].

Схему одержання напівпровідника золь-гель методом показано на рис. 1.1.

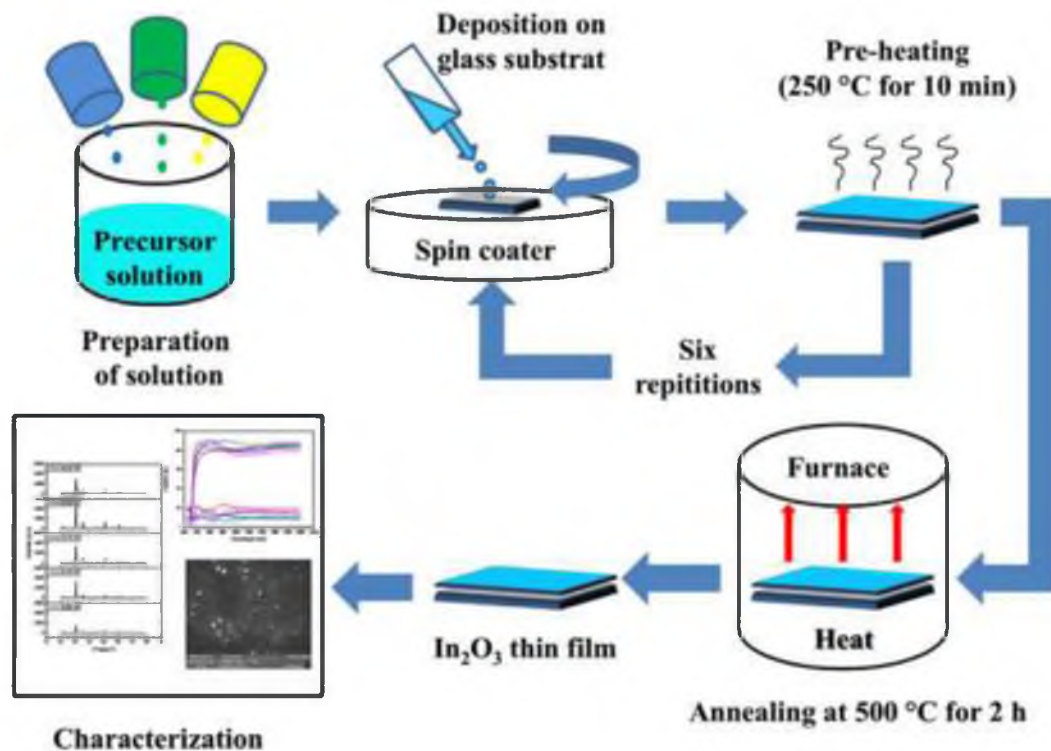


Рис.1.1. Схема одержання In_2O_3 золь-гель методом [11].

Серед методів синтезу фотокаталізаторів виділяють гідротермальний процес, який відбувається за високого тиску та температури [12,13]. Для створення таких умов використовують автоклави. Прекурсор розчиняють в насиченому розчині NaOH . Одержаний розчин переміщують до автоклаву, де за температури 110 – 150 °C формуються нанотрубки TiO_2 кристалічної будови. Продукти синтезу промивають розведеним розчином кислоти чи водою для того, щоб нейтралізувати NaOH . Залежно від температури, концентрації реагентів, тривалості процесу, часу промивання продуктів, концентрації кислоти можна одержати титанові нанотрубки з різними кристалічними та морфологічними властивостями [14].

Також виділяють сольвотермічний метод синтезу, в якому використовуються неводні розчинники. Завдяки цьому температуру процесу можна підвищувати до

значно вищих значень, так як можна обрати органічні розчинники зі значно вищими температурам кипіння. Сольватотермічний метод, порівнюючи з гідротермальним методом, дозволяє краще контролювати розмір, форму, кристалічну будову та агломерацію наночастинок. Ці характеристики впливають на властивості фотокаталізатора. Так, наприклад, мезопористий TiO_2 з шорсткою поверхнею проявляє значну фотокаталітичну активність через велику кількість активних ділянок [15].

Популярним методом синтезу фотокаталізаторів на основі TiO_2 є пряме окиснення титану певним окисником або його анодне окиснення. Для одержання нанониток TiO_2 методом прямого окиснення, титанову пластину розміщують у 50 мл 30% розчину гідроген пероксиду на 72 години за температури 80°C . Додаючи різні неорганічні солі можна контролювати кристалічну будову TiO_2 . Так, при додаванні до реакційною суміші NaCl утворюється чистий анатаз, а при додаванні NaF – рутил.

Анодне окиснення ґрунтується на накладанні електричного потенціалу, зазвичай за низького струму, на пластинку занурену в електролітичну ванну. Внаслідок цього на поверхні пластини металу утворюється оксидна плівка. Товщина та розмір пор одержаної оксидної плівки залежить від напруги та часу процесу. Цей метод застосовується для одержання високого ступеня впорядкованості нанопористих та нанотрубчастих плівок [16].

Сонохімія об'єднує методи використання ультразвуку у синтезі речовин. Так можна синтезувати велику різноманітність наноструктурованих матеріалів. Головною перевагою цього методу є те, що синтез відбувається в короткий проміжок часу та за м'яких умов. Під час дії ультразвуку в рідині утворюються бульбашки, які під час розпаду генерують гарячі точки. Температура в цих точках може сягати $10\,000\text{ K}$ та тиску 1000 атм . За таких умов і відбуваються необхідні фізико-хімічні перетворення для одержання наноструктурованих матеріалів. Сонохімічний метод є перспективним методом синтезу наночастинок через свою малу енергозатратність [17].

Мікрохвильовий метод синтезу наночасток пов'язаний з властивістю мікрохвильового випромінювання надавати енергію активації реагентам синтезу. Основною вимогою для мікрохвильового синтезу є те, щоб компоненти суміші поглинали енергію мікрохвильового випромінювання. Детально досліджено вплив мікрохвильового випромінювання на реакції органічного синтезу і активно застосовують цей метод для синтезу наночастинок [18].

Під час дослідження синтезу діоксиду титану з різною морфологією поверхні (порошки, нанотрубки, тонкі плівки) було виявлено, що застосування мікрохвильового випромінювання разом з гідротермальним методом, на відміну від звичайного гідротермального методу, допомагає підтримувати сталість високої температури реакції, пришвидшує процес синтезу та впливає на одержання різних кристалічних фаз [19].

Метод хімічного осадження з пари стоїть на межі хімічних та фізичних методів одержання тонких плівок. Перевагою цього методу є те, що для нього немає необхідності подальшої термічної обробки, проте для осадження матеріалу необхідний надвисокий вакуум. Метод базується на осадженні матеріалу на розігріту підкладку. Підкладка розміщується в парі одного чи кількох речовин, які вступають в хімічні реакцію, і на підкладці осаджується цільова речовина. Розігрівають підкладку плазмовий розрядом або лазерним променем. В результаті утворюється шар матеріалу з високою хімічною чистотою [20].

Для виробництва тонких плівок використовують метод фізичного осадження з пари. На відміну від хімічного, під час фізичного методу хімічна реакція не відбувається. Серед методів фізичного осадження виділяють осадження з пари катодної дуги, магнетронне напилення, дугове-магнетронне напилення. Далі іонізований пар металу розпиляється на підкладу з утворення тонкої плівки [21].

Електрохімічний метод синтезу фотокаталізаторів дозволяє одержувати вдосконалені тонкі плівки, такі як квантово-точкові та нанопористі. Як правило, порошок диспергується у розчиннику, куди занурені два електроди та підкладка. На систему накладається електричний потенціал, і частинки рухаються до підкладки, створюючи плівку. Залежно від багатьох параметрів: температури, рН

середовища, значення накладеного струму можна одержати плівки з різною товщиною [22].

1.2. Механізм дії фотокаталізаторів

Фотокаталіз це процес зміни швидкості хімічної реакції під дією світла на фотокаталізатор, який поглинає кванти світла та бере участь в хімічній реакції.

Фотокаталіз буває гетеро- та гомогенний. Гомогенний каталіз передбачає, що реагенти та фотокаталізатор перебувають в одній фазі. Для гомогенного фотокаталізу використовують комплекси перехідних металів. Гетерогенний фотокаталіз проходить на межі поділу фаз, так як реагенти та фотокаталізатор мають різні фази [23].

Для гетерогенного фотокаталізу використовують різні напівпровідники, такі як TiO_2 , ZnO , CdS та інші.

Напівпровідники мають валентну зону та зону провідності, область між цими зонами – заборонена зона. Ефективність напівпровідника залежить від ширини забороненої зони. Кванти світла потрапляють на поверхню напівпровідника. Якщо енергію випромінювання більша за енергію забороненої зони, утворюється пара електрон-дірка ($e^- - h^+$): електрони з валентної зони переходять у зону провідності (рис. 1.2)

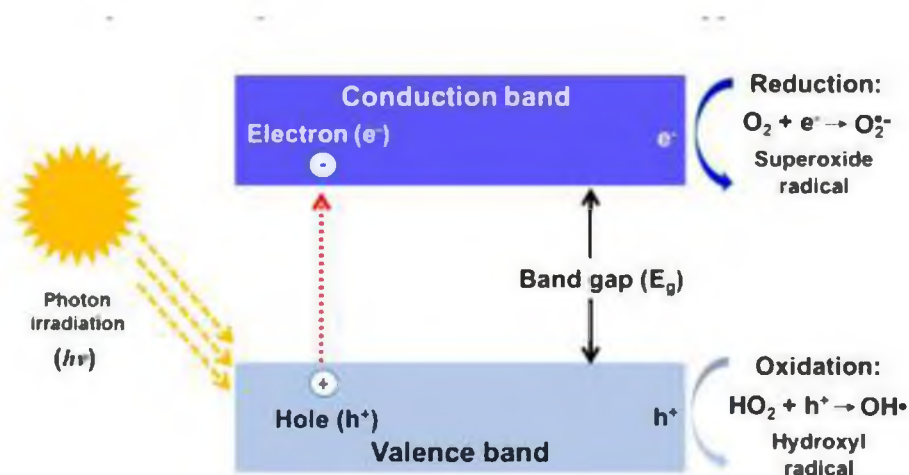


Рис.1.2. Схема утворення пари електрон-дірка в напівпровідниках [25].

Електрон реагує з киснем, утворюючи супероксид радикал($O_2^{\bullet-}$), який є дуже реакційно здатним. Дірка у валентній зоні реагує з молекулою води, утворюючи гідроксил радикал($OH^{\bullet}$), який має сильні окиснюючі властивості. Супероксид радикал реагує з молекулою води з утворенням пероксид радикалу ($OOH^{\bullet}$). Далі, гідроксил, супероксид та пероксид радикали реагують з органічними забрудниками, розкладаючи їх до CO_2 та H_2O (рис.1.3).

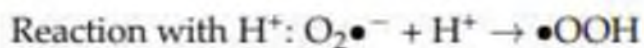
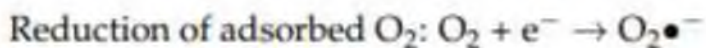
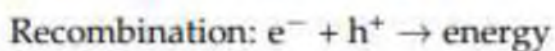


Рис. 1.3. Реакції, які відбуваються під час фотокаталізу [25].

1.3. Модифікація мембран фотокаталізаторами.

Для покращення фізичних властивостей мембран, для запобігання забруднення мембран та для подовження терміну їхньої експлуатації використовують велику різноманітність фізичних та хімічних методів модифікації [26].

Модифікування мембран фотокаталізаторами розділяють на покриття вже готових мембран та на модифікацію полімерного матеріалу до процесу формування мембрани. Під час модифікації мембрани важливим є здійснення стабільної іммобілізації фотокаталізатора, щоб він не вимивався під час мембранного

фільтрування. Стійку іммобілізацію забезпечує сполучення мембрани і фотокаталізатора ковалентними зв'язками. Також для іммобілізації частинок використовують вандервальсові та електростатичні взаємодії. Серед методів модифікації мембран фотокаталізаторами методом покриття виділяють електроспінінг, електророзпилення та магнетронне розпилення частинок та газофазне осадження [27].

Широко застосовується метод, коли мембрана занурюється в золь-гель фотокаталізатора в процесі його синтезу. Так, проводили модифікування Al_2O_3 мембран фотокаталізатором TiO_2 . Як результат, одержали мембрану з розвиненою морфологією поверхні та з фотокаталітичними властивостями. При нанесенні фотокаталізатора покриттям розпиленням чи вакуумним покриттям, спостерігали відшарування фотокаталізатора. Пов'язують це з тим, що часинки були іммобілізовані не хімічно, а фізично.

Поширеним є метод модифікування мембран електроспінінгом. Так, одержали PVDF мембрану модифіковану нанонитками TiO_2 . Спочатку мембрану PVDF одержали методом інверсії фаз. Потім синтезували нановолкна TiO_2 методом електроспінінгу та зібрали їх на алюмінієвій фользі. Нановолкна перенесли на мембрану гарячи пресуванням [28].

Модифікацію мембран проводять методом розпилення титанової плівки над поверхнею мембрани. Після цього проводять анодне окиснення титану до нанотрубок TiO_2 та за м'яких умов (температура менше 120°C) кристалізують до анатази.

Покриття мембрани композитним фотокаталізатором Pt/TiO_2 також можливе газофазним осадженням. Активність цього методу була підтверджена фотокаталітичним риформінгом етанолу.

Ефективним є змішування наночастинок фотокаталізатору та полімерного матеріалу під час формування мембрани. Тоді, фотокаталізатор вбудовується в матрикс мембрани, що зменшує можливість вимивання фотокаталізатора з мембрани [29,30].

1.4. Методи підтвердження модифікації мембран.

Спектроскопічні методи дають змогу досліджувати склад та будову мембран. Перевагою цих методів є те, що вони не руйнують зразок. Метод ІЧ-спектроскопії досліджує коливання зразків у зразку. Найінформативнішим для ІЧ-спектроскопії є діапазон $200\text{--}4000\text{ см}^{-1}$. Сучасні ІЧ - спектрометри дозволяють знімати спектри з речовин у будь-якому агрегатному стану та в широкому діапазоні температур та тисків. Сучасні прилади з Фур'є перетворенням забезпечують точні та швидкі результати досліджень. Разом з ІЧ-спектроскопією (FTIR) використовують метод ATR (порушеного внутрішнього повного відбиття). У цьому комбінованому методі використовується багаторазове відбиття від межі поділу зразку та кристалу. Дана техніка діє лише коли показник заломлення кристалу більший, ніж показник заломлення мембрани. З методом ATR-FTIR можна досліджувати зразки в рідкому середовищі. Так, можна вивчати процес набухання мембран та дифузії розчинів до тонких полімерних плівок.

Поширеним методом характеристизації мембран є електронна мікроскопія, яка базується на детектуванні відбитих, розсіяних електронів, оже-електронів, рентгенівських променів. Цей метод вимагає високого вакууму, тому зразки для аналізу мають бути сухими або замороженими. Залежно від типу детектованого випромінювання виділяють основні методи електронної спектроскопії.

В СЕМ методі зразок сканується пучком електронів. Залежно від типу детектора визначаються різні характеристики зразку, що досліджується. Сканувальний мікроскоп має роздільну здатність від $0,1\text{ мкм}$ до $2,5\text{ нм}$ для приладів з високою роздільною здатністю. Інтенсивність сигналу залежить від топографії поверхні зразка.

Часто метод сканувальної спектроскопії поєднують з енергодисперсійною рентгенівською спектроскопією, підбираючи відповідний детектор. Потік електронів, потрапляючи на поверхню зразку, генерує розсіяне рентгенівське випромінювання. Кожен хімічний елемент генерує рентгенівське випромінювання з певною енергією. Інтенсивність рентгенівських променів прямо пропорційна

вмісту атомів певного елемента. Таким чином, методом SEM-EDX можна досліджувати морфологію поверхні мембрани, її кількісний та якісний склад.

На відміну від SEM, електронний пучок в трансмісійній електронній мікроскопії(ТЕМ) проходить крізь досліджуваний об'єкт. Це надає обмеження до товщини зразку, яка не має перевищувати 100 нм. Можливе також використання ультрамікротома для одержання тонких перерізів. Однак обмеження цього методу компенсуються високою роздільною здатністю у порівнянні з сканувальною електронною мікроскопією. Так, за допомогою ТЕМ можна досліджувати поверхню нанофільтраційної мембрани, модифікованої методом прищеплення.

Для дослідження топографії поверхні використовують сканувальну зондову мікроскопію(СЗМ). Зображення отримують механічним переміщенням зонду по поверхні зразка. Між зразком та зондом відбуваються механічні, електричні чи магнітні взаємодії, які і реєструються.

Для дослідження поверхні мембрани поширеним є використання атомно-силової мікроскопії. В цьому випадку реєструються механічна взаємодія між зондом та разком. AFM - сканування може проводитись у кількох режимах: контактному - зображення поверхні отримують через тертя зонда об поверхню зразку; відбиваючому - який не так пошкоджує поверхню та може дати інформацію про твердість зразка. За допомогою AFM методу можна досліджувати мембрани в рідині - в їхньому робочому середовищі. Через це він є одним із найпопулярніших методів дослідження мембран.

Часто модифікування мембран характеризується зміною гідрофільності її поверхні. Для дослідження цього параметру використовують метод сидячої краплі. За допомогою цього методу можна визначити точний кут змочування поверхні зразка(α). (рис.1.4)

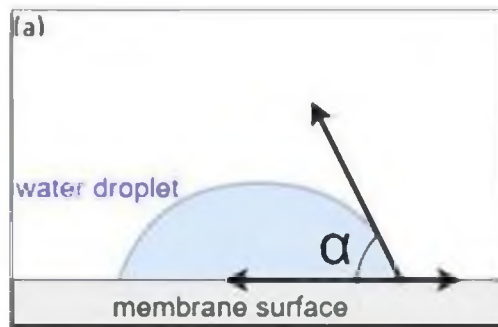


Рис.1.4. Кут змочування за методом сидячої краплі.

Для характеризизації гідрофільності досліджують кут змочування між краплею води та поверхнею мембрани. Чи менший кут, тим більша гідрофільність поверхні. Для визначення олеофільності часто проводять експеримент з диіодометаном, визначаючи олеофільність чи олеофобність мембрани. Ці характеристики сильно впливають на роботу мембрани при розділенні емульсій в/о [31].

1.5. Методи запобігання забруднення мембран.

Забруднення мембрани – це накопичення речовин на поверхні мембрани та в її порах, які впливають на роботу мембрани. Мікрофільтраційні мембрани забруднюються органічними макромолекулами, неорганічними завислими частинками та мікроорганізмами. Зі збільшенням ступеня забруднення мембрани збільшується опір мембрани до масопереносу води, що призводить до зменшення продуктивності мембрани (рис.1.5) [32].

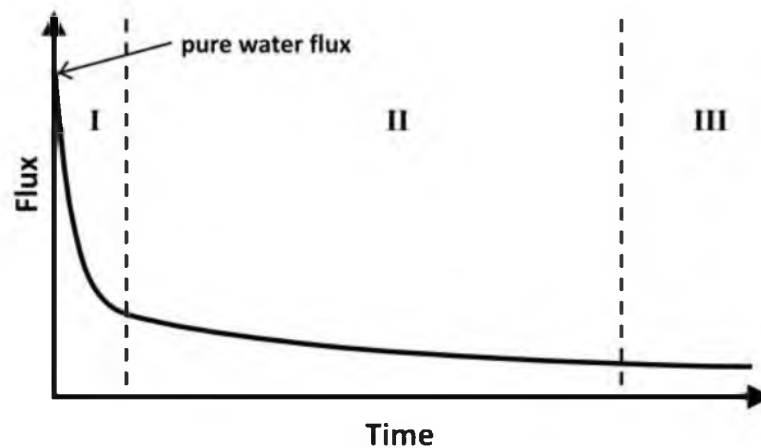


Рис.1.5. Зниження продуктивності мембрани з часом через забруднення.

Більшість полімерних мембран є гідрофобними, так як виробляються з гідрофобних полімерів. Це підвищує стійкість матеріалу в роботі у водному середовищі, але погіршує їхні експлуатаційні характеристики, наприклад, такий параметр, як продуктивність. За наявності у воді маслянистих речовин, при процесі очистки вони утворюють на мембрані додатковий гідрофобний шар, що затрудняє проходження молекул води через мембрану. Для запобігання забруднення мембран використовують різні методи очистки та модифікації мембран. Ефективними є методи попередньої очистки води хімічними методами (дестабілізація, окиснення), фізичними методами (флотація, центрифугування) та біологічними методами.

Veréb et al провів дослідження і довів, що короткотривале озонування емульсії о/в перед мікрофільтрацією призводить до збільшення швидкості потоку пермеату та зменшує опір мембрани.

Для зменшення забруднення ультрафільтраційних мембран доцільно є проведення попередньої мікрофільтрації для зменшення навантаження на ультрафільтра ційну мембрану. Це є не лише методом запобігання забруднення мембрани, а й підвищує ефективність очистки води.

Ефективним методом для запобігання забруднення мембран є збільшення гідрофільності її поверхні. Серед можливих методів модифікування поверхні мембран можна виокремити: карбоксилування, сульфування, прищеплення, адсорбція гідрофільних речовин на поверхню мембрани, мембрани *in situ* [32].

1.6. Характеристика та класифікація стабілізаторів емульсій.

Емульсія – це колоїдна система з рідким дисперсним середовищем та рідкою дисперсною фазою. Без застосування стабілізаторів – поверхнево активних речовин – емульсії нестабільна і легко розшаровується на водну фазу та масляну фазу. ПАР значно зменшують поверхневий натяг між водною та масляною фазами та зменшують енергію, яка необхідна для формування емульсії. Залежно від вибору ПАР емульсії розділяють на типи: олія в воді (w/o, пряма емульсія) та вода в олії (o/w, непряма емульсія).

За характером дисоціації пар поділяють на:

- аніонні ПАВ – в водному розчині дисоціюють з утворенням аніонів;
- катіонні ПАВ – у водному розчині дисоціюють з утворенням катіонів;
- амфолітні ПАВ – у водному розчині виявляють властивості аніонних чи катіонних ПАВ залежно рН, додаткового розчинника;
- нейногенні ПАВ – у водному розчині майже не утворюють йони;
- високомолекулярні ПАВ.

Найбільш популярними у використанні є аніонні ПАВ. Катіонні ПАВ не так поширені через свою велику вартість, але крім емульгуючих властивостей вони проявляють бактерицидну дію [33].

До аніонних ПАВ належать солі карбонових кислот RCOOMe , металалкілсульфати ROSO_3Me , солі сульфонових кислот RSO_3Me , солі сульфінкових кислот RSO_2Me , солі тіосульфатів $\text{RS}_2\text{O}_3\text{Me}$, солі персульфатів $\text{ROS}_2\text{OOSO}_3\text{Me}$; солі сульфамінових кислот, металалкілфосфати $\text{ROPO}(\text{OMe})_2$, $(\text{RO})_2\text{POOMe}$; металдіалкілдіфосфати $\text{ROP}(\text{OMe})_3$, металалкілфосфіти $\text{RPO}(\text{OMe})_2$, металалкілфосфонати $\text{RPO}(\text{OMe})_2$, $\text{R}_3\text{PO}(\text{OMe})$.

До катіонних ПАВ належать солі амінів, солі гідразинів, четвертинні оксиди амінів, четвертинні фосфонієві основи та їх солі.

До амфолітних ПАВ відносять карбоксибетаїни, сульфобетаїни, амінокарбонові кислоти та їх солі, фосфобетаїни.

До нейоногенних ПАР відносять широкий спектр органічних сполук: спирти, кислоти, аміни, альдегіди, кетони та інші.

1.7 Фактори, які впливають на стабільність емульсій.

Стабільність емульсії – це сукупність хімічної, фізичної та біологічної стабільності.

Серед типів фізичної нестабільності виділяють: флокуляцію, спливання часток, коалесценція, розшарування (рис.1.6)

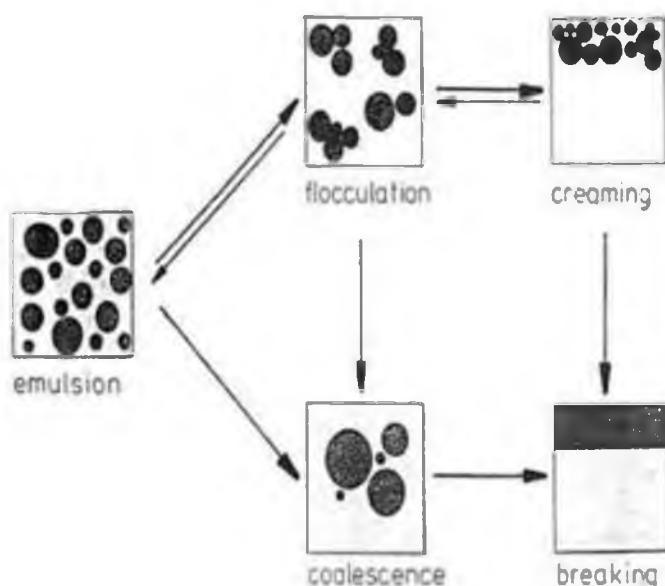


Рис.1.6. Типи фізичної дестабілізації емульсії.

Флокуляція – це процес агломерації диспергованих частинок у флокули. Запобігти цьому процесу можна струшуючи готову емульсію. Також можливе розділення емульсії на два шари, один з яких більш насичений дисперсною фазою ніж інший. Запобігти цьому можна через зменшення розмір крапель олії при приготуванні емульсії. Підвищити стабільність емульсії можна збільшивши її в'язкість, додаванням сполук ВМС. Це зменшує рухливість диспергованих крапель олії.

1.8. Основні методи розділення емульсій

Серед методів розділення емульсій виділяють: хімічні, фізичні, термічні та електричні методи.

Серед фізичних методів виділяють центрифугування, відстоювання та фільтрацію.

Центрифугування – це процес розділення, який відбувається під впливом відцентрових сил. У процесі центрифугування важча фаза витісняється до периферії, а легша – до центру. Метод відстоювання базується на гравітаційному осадженні крапель дисперсної фази у горизонтальних відстійниках. Як результат, емульсія розшаровується, і на дні відстійника утворюється шар води, а шар маслянистої речовини спливає. Таким чином можна розділити емульсії з великим розміром крапель маслянистої фази, наприклад, нафту. Краплі мало розміру залишаються у завислому стані і для їхнього видалення потрібно застосовувати інші методи розділення.

Фільтрацію емульсій нерідко проводять за допомогою УФ та МФ мембран. Він є найефективнішим серед усіх механічних методів розділення, але через забруднення мембран цей метод потребує вдосконалення. Хімічні методи розділення базуються на розчиненні захисних плівок емульгатора під впливом деемульгаторів. Деемульгатори мають мати вищу активність ніж емульгатори. Так, прямі емульсії можна дестабілізувати додаванням поліелектролітів, які стискають подвійний електричний шар(ПЕШ) та переводять емульгатор в малорозчинний стан. Також хімічно можна розділити емульсію додаючи емульгатор, який утворює протилежну емульсію, наприклад, в пряму емульсію додати емульгатор для одержання непрямої емульсії.

Емульсії можна розділити нагрівання до високої температури з наступним відстоювання. При високих температурах збільшується швидкість броунівського руху та зменшується в'язкість. Дисперсним частинкам легше злитись в агрегати. Дестабілізація емульсії може відбуватись і при низьких температурах(менше 0 °C).

Вода кристалізується і краплі олії стискаються. Електричні методи також є ефективними для розділення емульсій, особливо для емульсій типу вода-олія. Це пояснюється властивістю води та маслянистих речовин по-різному проводити електричний струм. Вода намагається вибудуватись вздовж силових ліній, що призводить до руйнування захисних плівок.

1.8.1. Мембранне розділення емульсій.

Серед усіх методів розділення емульсій мембранна фільтрація показала найкращі результати для очистки промислових стічних вод. На відміну від термічного та електричного методів, мембранна фільтрація не потребує таких великих енергозатрат, що робить її більш економічно вигідним методом. Хімічні ж методи викликають повторне забруднення стічних вод, що негативно впливає на стан екології. Мембрани можуть бути виготовлені з полімерних матеріалів, неорганічних речовин та їх композитів. Для виготовлення полімерних МФ, УФ, НФ та ЗО мембран використовують такі полімерні матеріали: поліетерсульфон (PES), поліакрилонітрил (PAN), полі (Р-феніленсульфід) (PPS), фторид полівінілідену (PVDF), полісульфон (PSf), полікарбонат та ацетат целюлози (CA).

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1. Методика модифікування ПВДФ мембран

Для модифікування використовували мікрофільтраційну симетричну мембрану на основі PVDF з розміром пор 0,22 мкм (Duapore, Німеччина). Приготували розчин карбонатного буферу з концентрацією 0,5 моль/л та додали до нього водний розчин поліетиленіміну (PEI) з молекулярною масою 750000, частка якого в кінцевому розчині становила 0,05%. До розчину додали g-C₃N₄, концентрація якого в одержаній суспензії становила 0,1 мг/мл. Суспензію з g-C₃N₄ помістили на 30 хвилин в ультразвукову баню. Після цього мембрани покрили розчином та суспензією: одну мембрану покрили розчином (1), іншу - суспензією та помістили у термостат на 20 годин за температури 55 °C. Після цього промили модифіковані мембрани дистильованою водою.

2.2. Методика приготування емульсії.

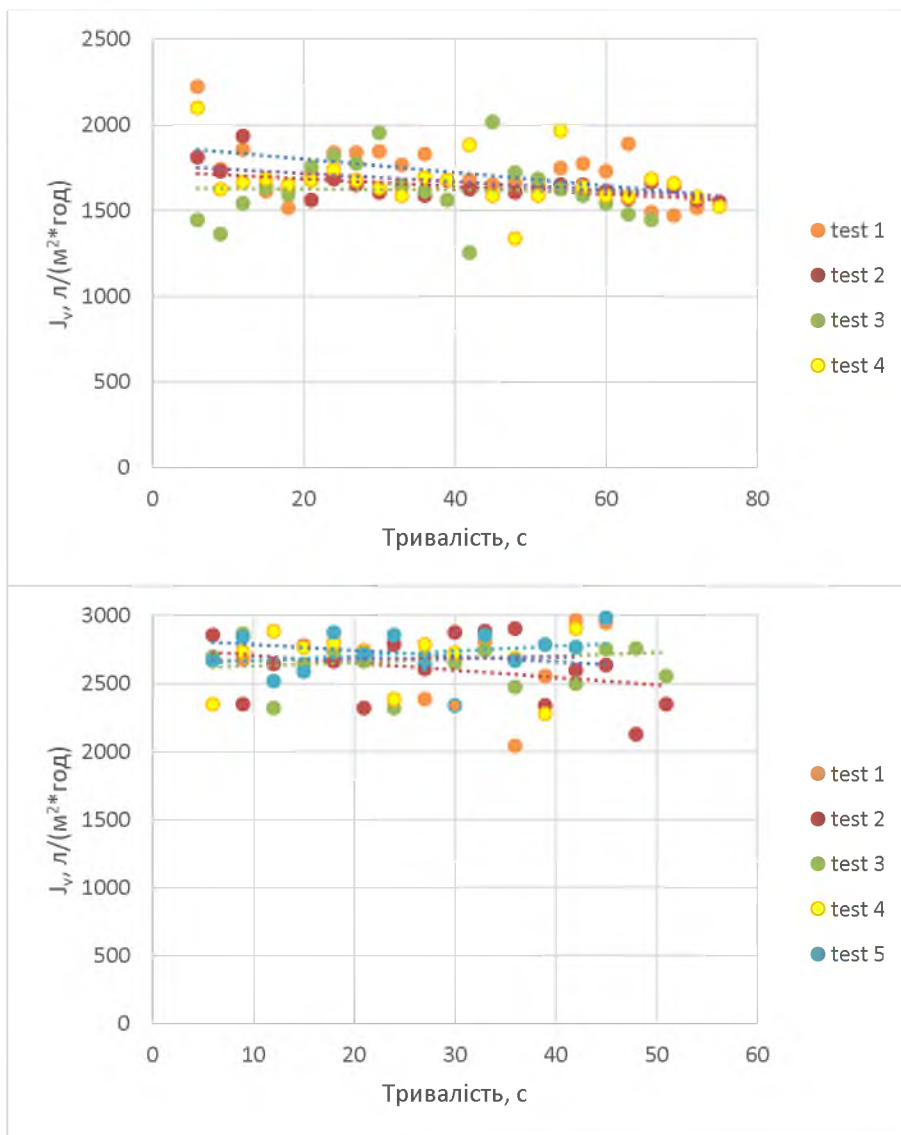
Для приготування трьох емульсій до 1000 мл води додали 1 мл вазелінової олії та стабілізатор Tween – 80(0,1г); для другої емульсії – SDS(0,1г); для третьої емульсії – СТАВ (0,5г). Задля одержання стабільної емульсії суміш олії, води та емульгатора перемішували за допомогою гомогенізатора протягом 10 хвилин.

2.3. Методика проведення мембранної фільтрації

Транспортні властивості немодифікованої мембрани досліджували за трьох тисків: 40кПа, 70кПа, 100кПа. Мембранну фільтрацію проводили у тупиковому режимі. Для кожного тиску проводили серію експериментів з п'яти дослідів. Експерименти повторили для модифікованої мембрани. Одержані результати фіксувались електронними вагами під'єднаними до комп'ютерної програми Excel.

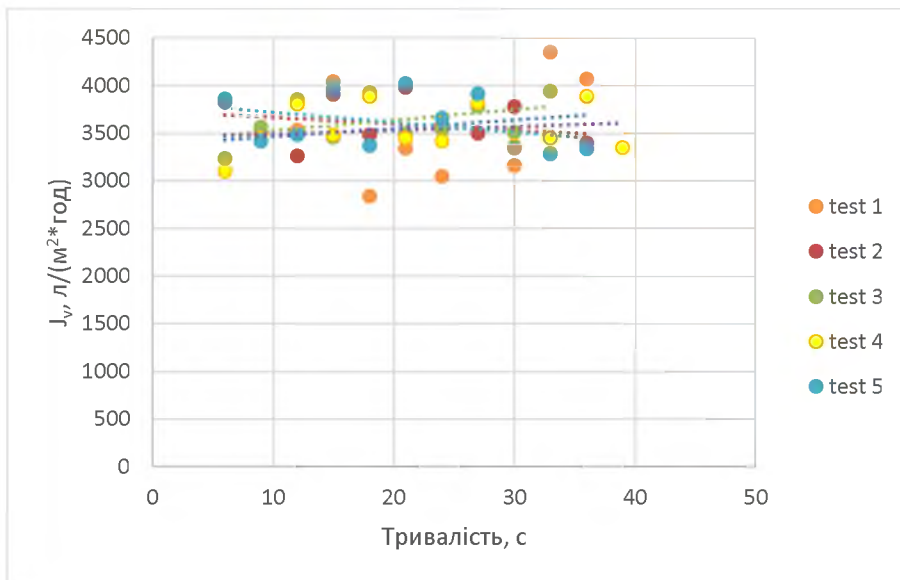
2.4. Отримані результати

У результаті вивчення транспортних властивостей мембран були отримані результати, наведені на рис. 2.1–2.8.



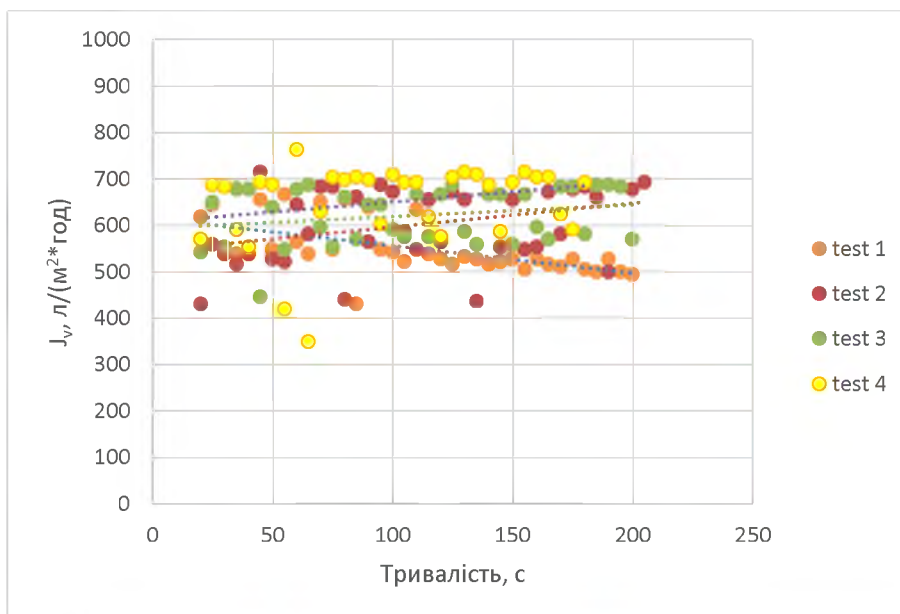
a

б

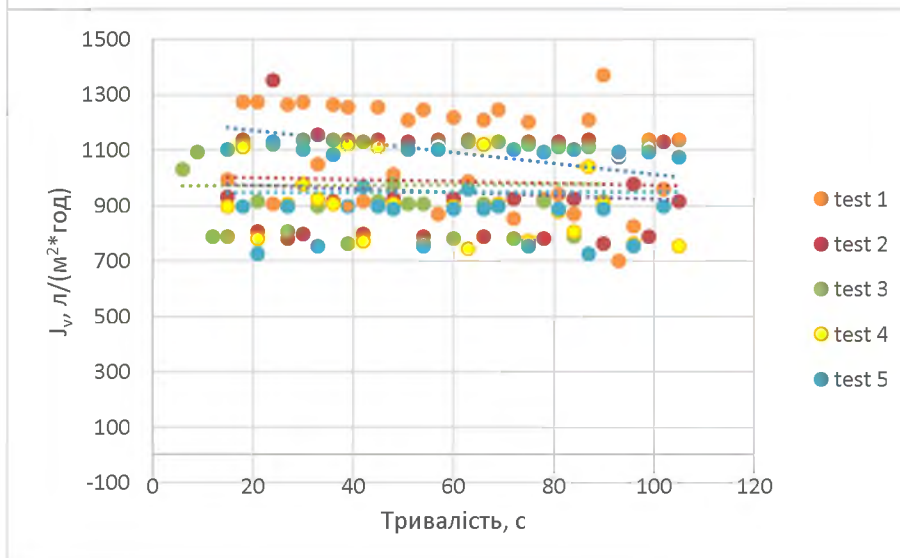


в

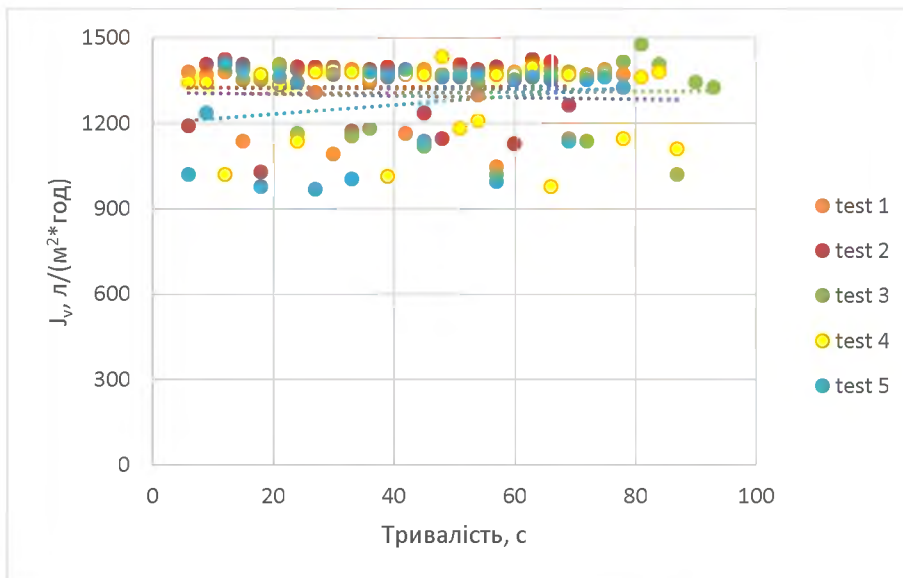
Рис. 2.1. Дослідження водопроникності немодифікованої ПВДФ мембрани: а – 40 кПа; б – 70 кПа; в – 100 кПа.



а



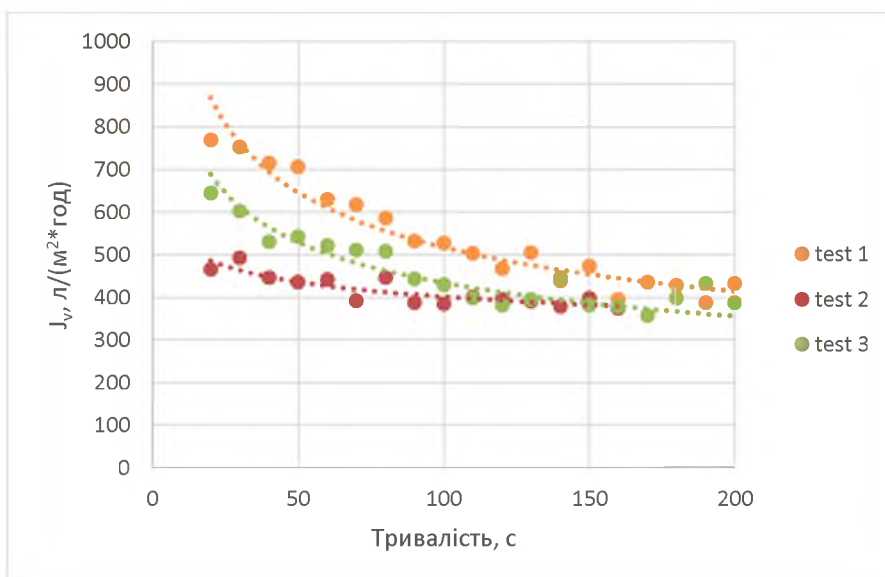
б



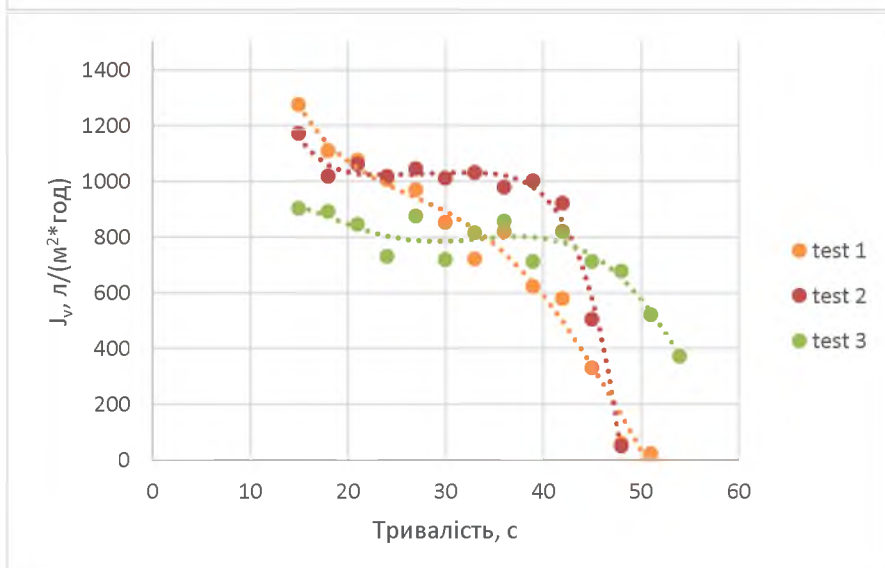
в

Рис. 2.2. Дослідження водопроникності модифікованої ПВДФ мембрани:

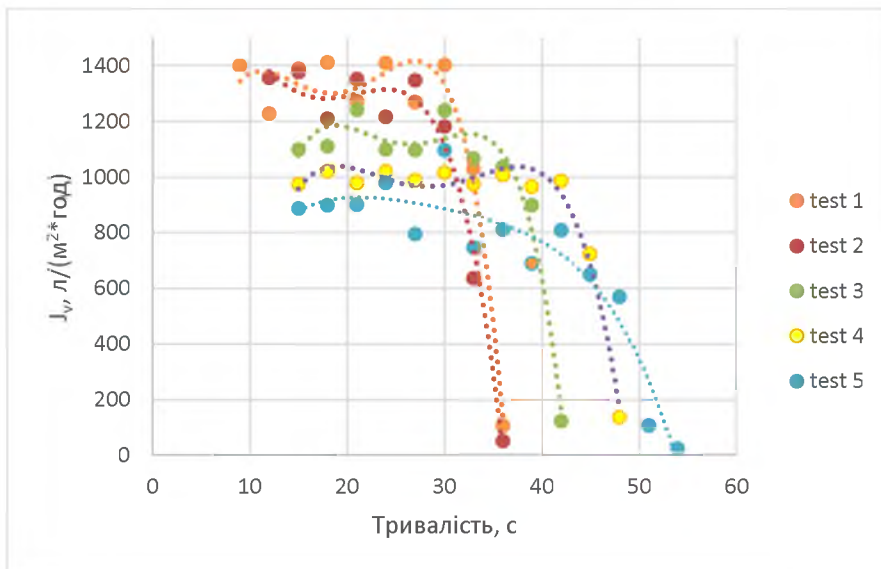
а – 40 кПа; б – 70 кПа; в – 100 кПа.



а

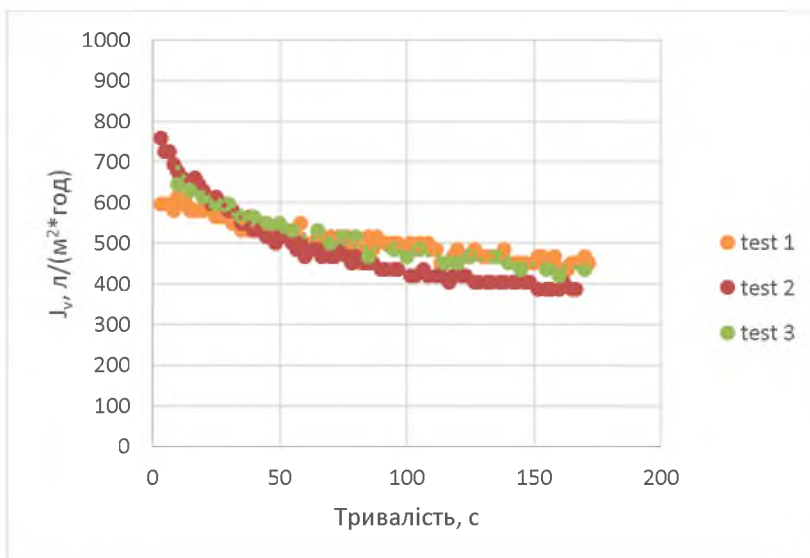


б

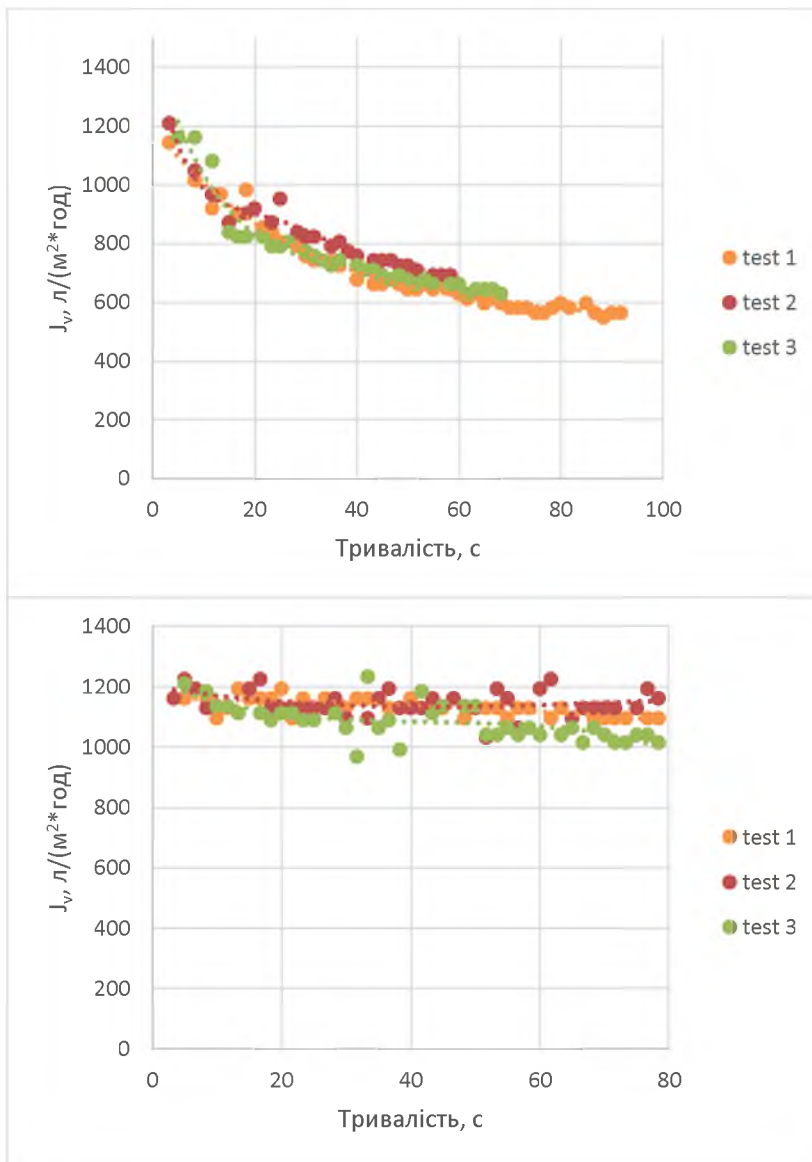


в

Рис. 2.3. Дослідження продуктивності немодифікованої ПВДФ мембрани у процесі мікрофільтрації емульсії VO-Tween: а – 40 кПа; б – 70 кПа; в – 100 кПа.



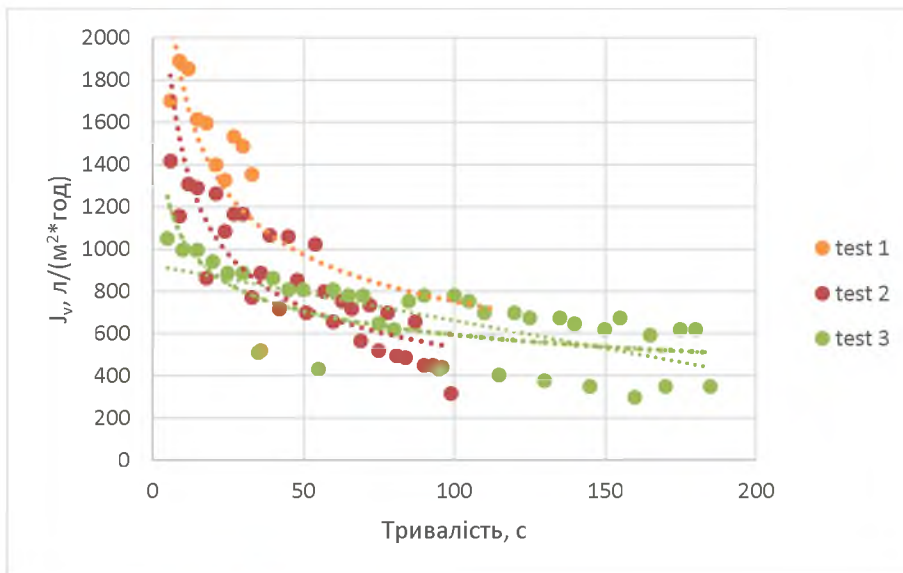
а



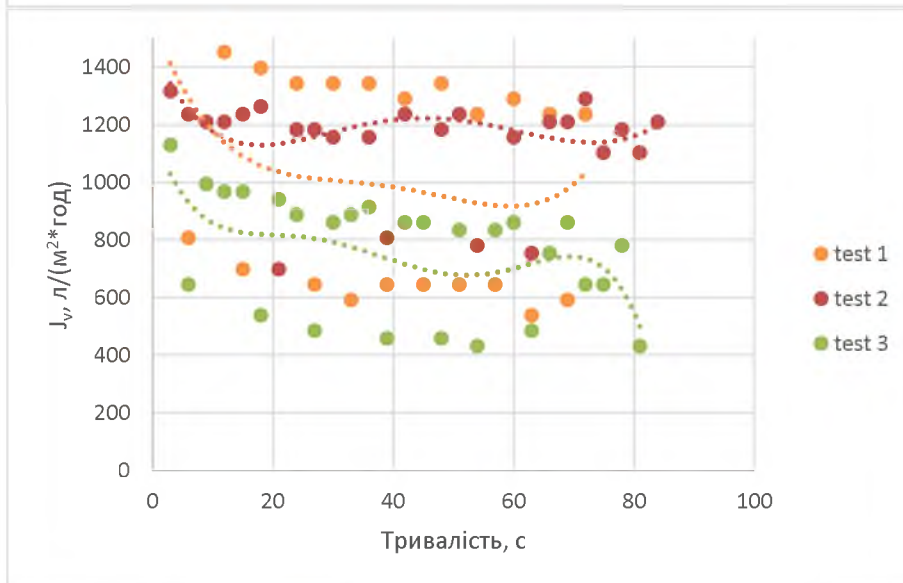
б

в

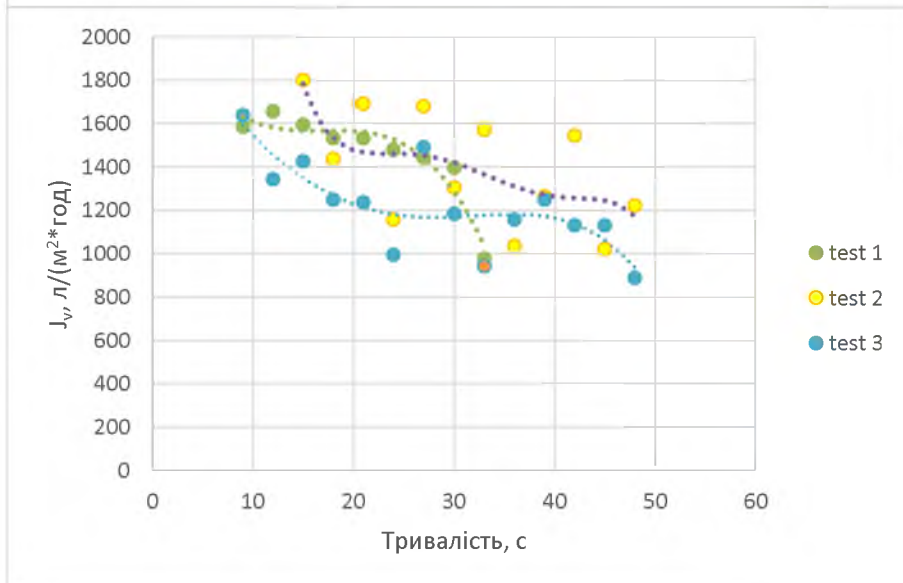
Рис. 2.4. Дослідження продуктивності модифікованої ПВДФ мембрани у процесі мікрофільтрації емульсії VO-Tween: а – 40 кПа; б – 70 кПа; в – 100 кПа.



а

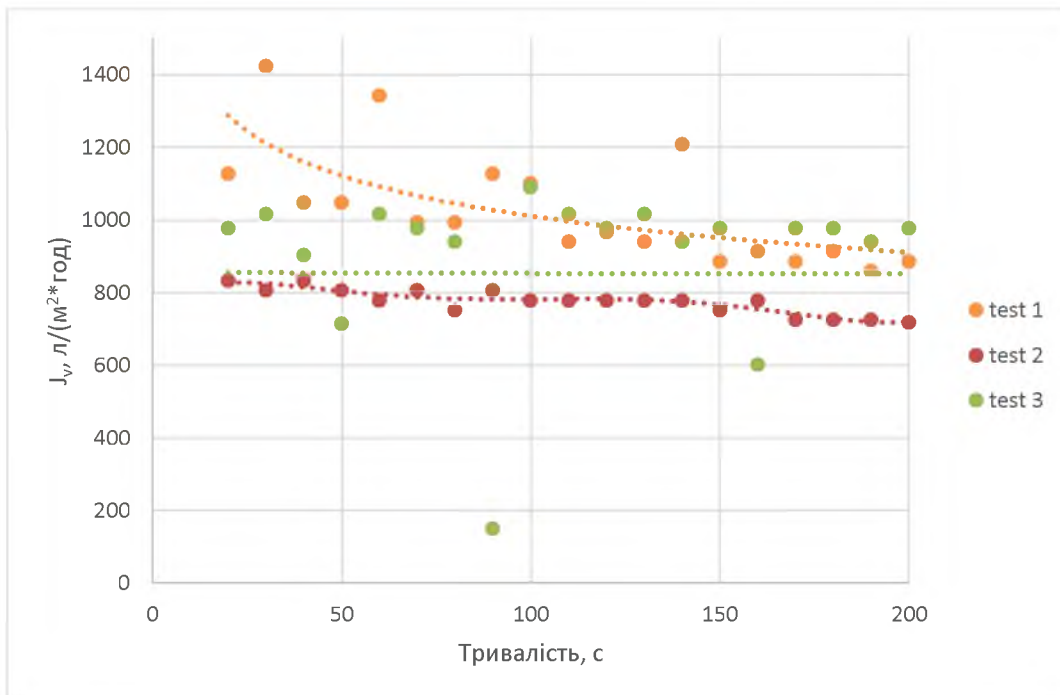
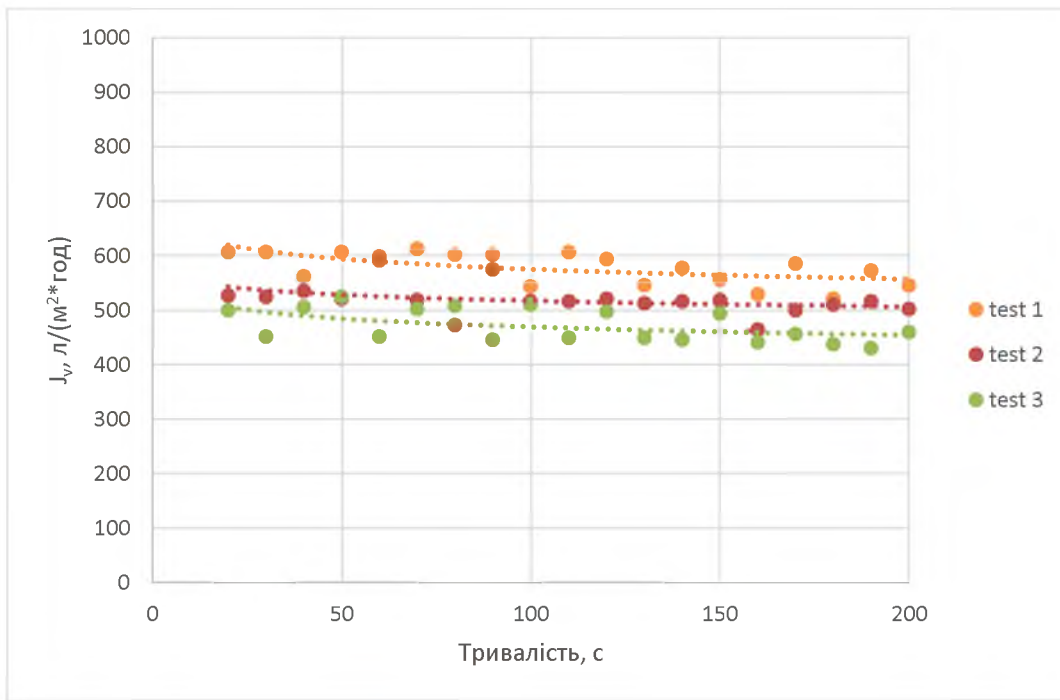


б



в

Рис. 2.5. Дослідження продуктивності немодифікованої ПВДФ мембрани у процесі мікрофільтрації емульсії VO-SDS: а – 40 кПа; б – 70 кПа; в – 100 кПа.



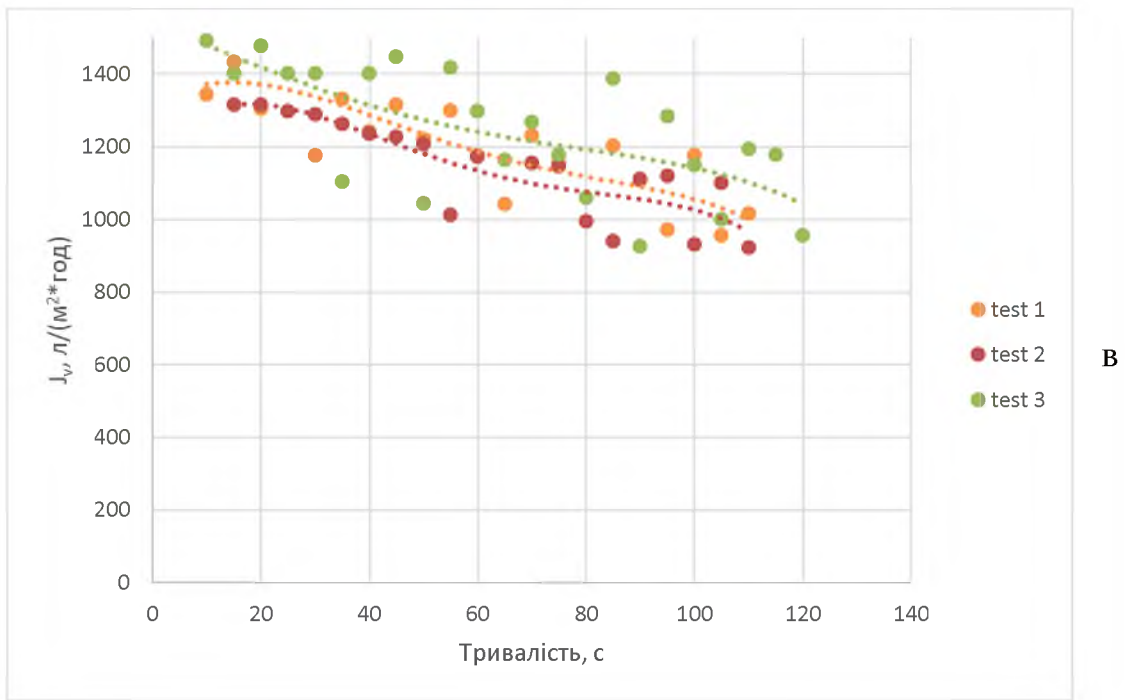
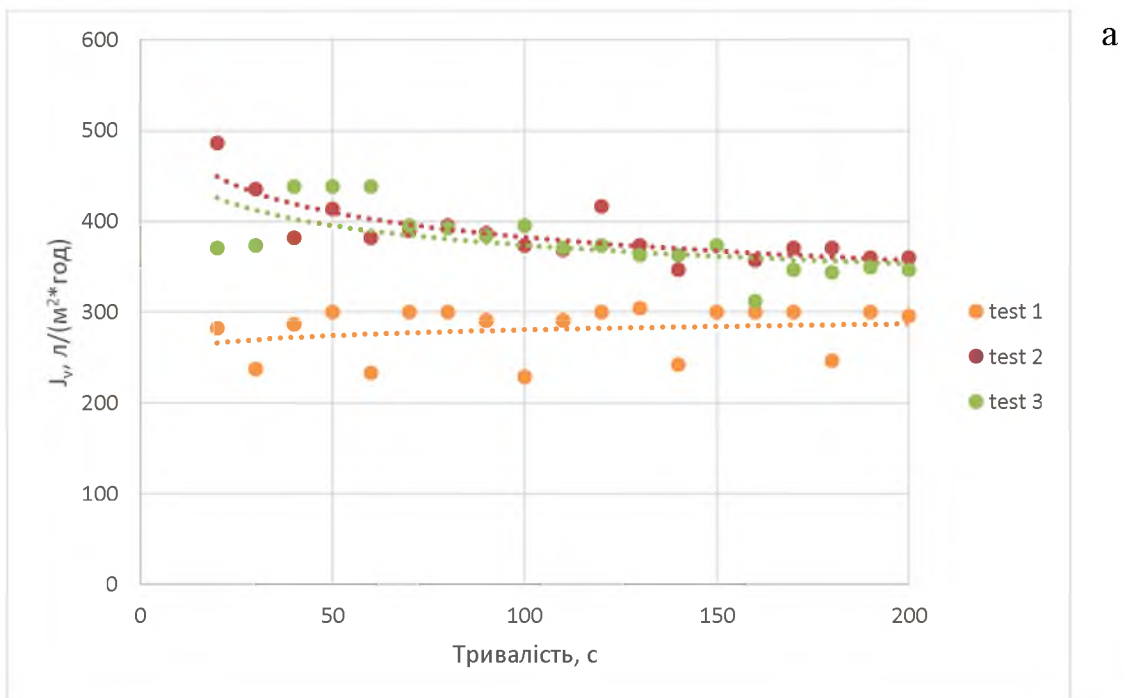


Рис. 2.6. Дослідження продуктивності модифікованої ПВДФ мембрани у процесі мікрофільтрації емульсії VO-SDS: а – 40 кПа; б – 70 кПа; в – 100 кПа.



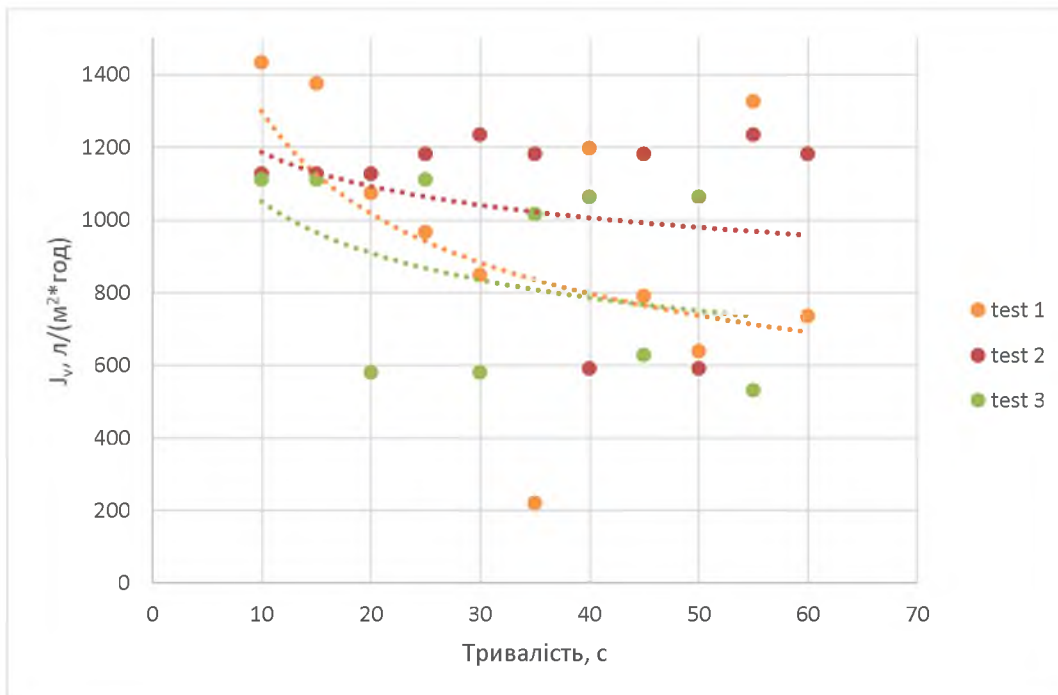
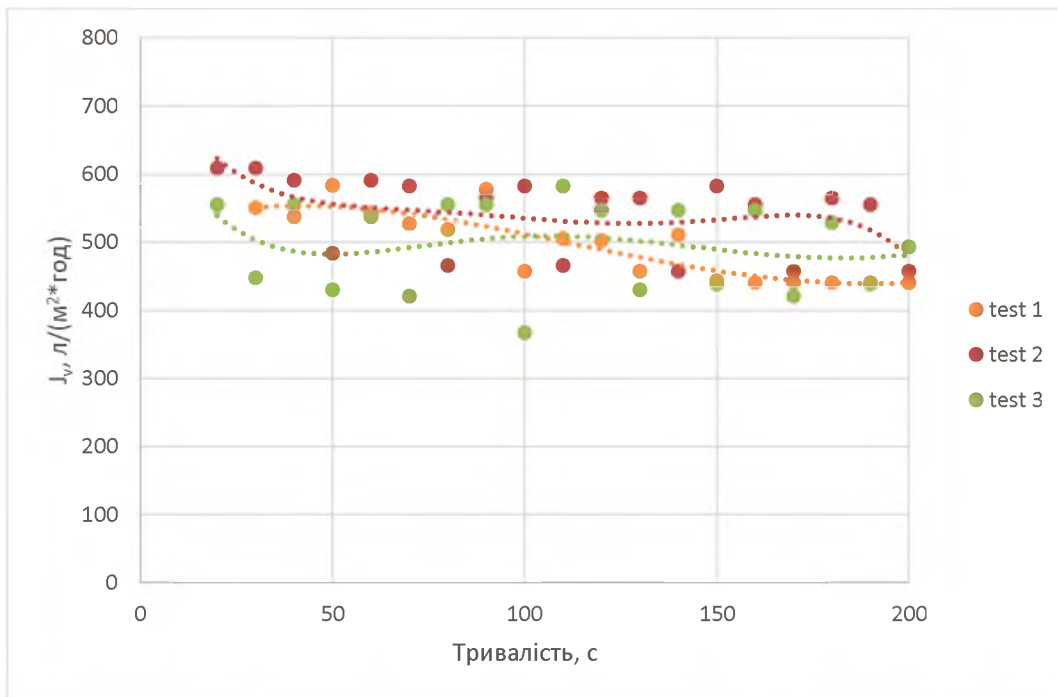
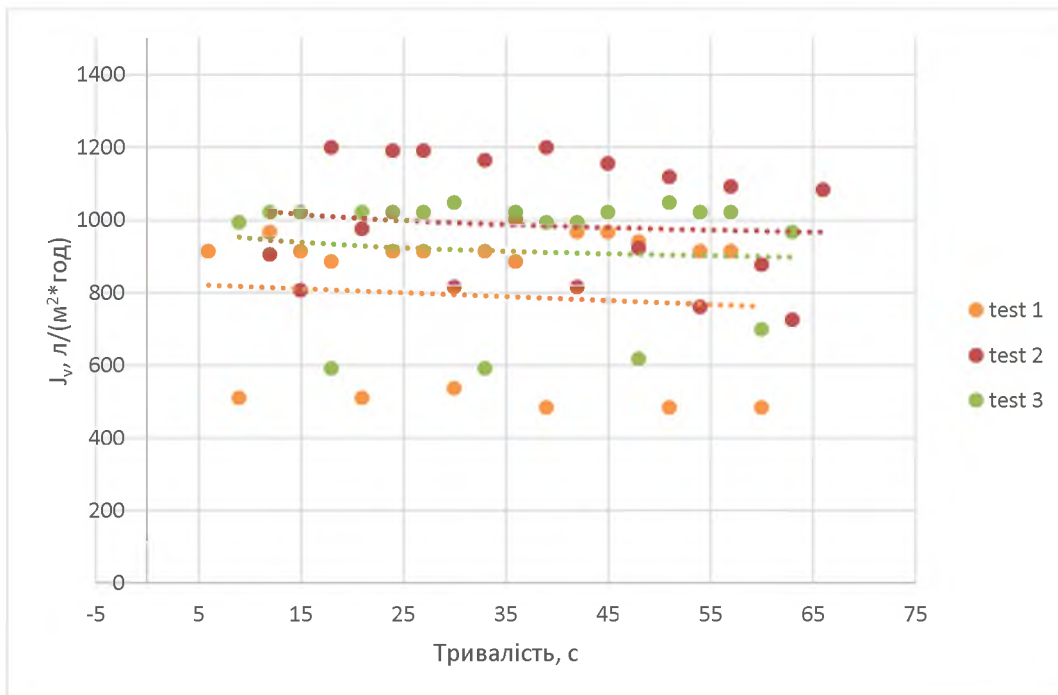
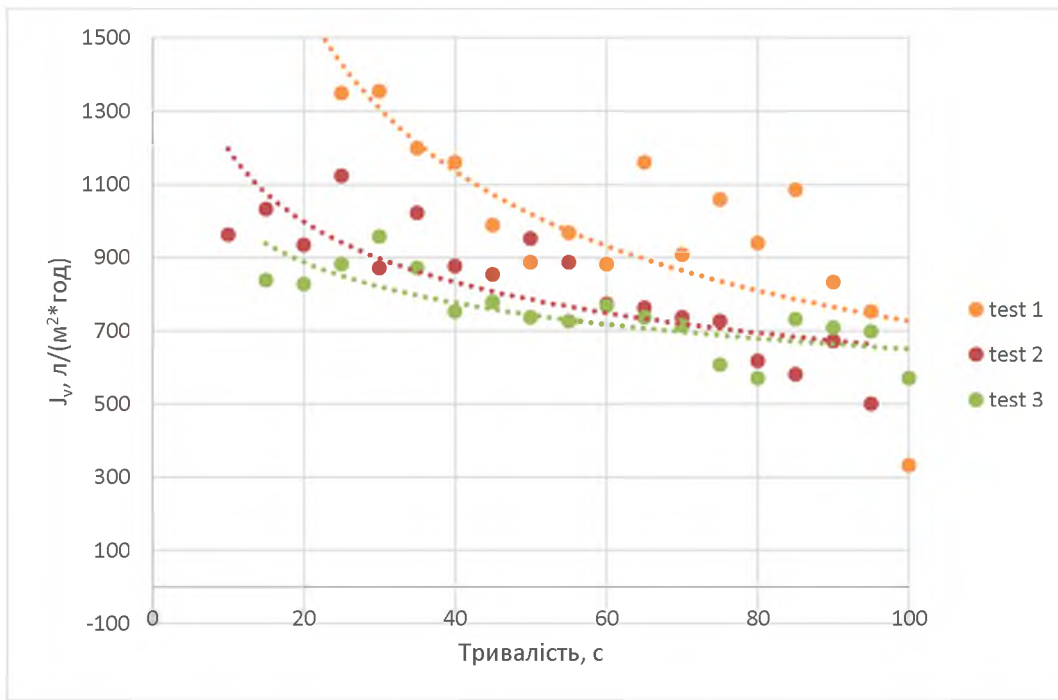


Рис. 2.7. Дослідження продуктивності немодифікованої ПВДФ мембрани у процесі мікрофільтрації емульсії VO-СТАВ: а – 40 кПа; б – 70 кПа; в – 100 кПа.



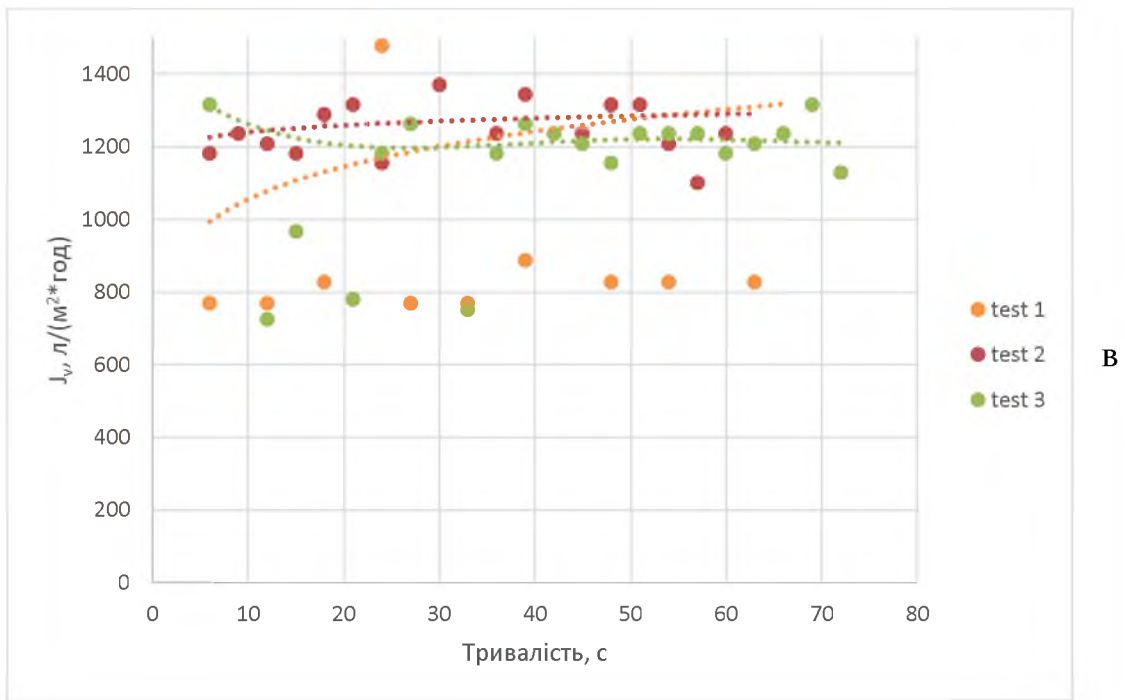


Рис. 2.8. Дослідження продуктивності модифікованої ПВДФ мембрани у процесі мікрофільтрації емульсії VO-СТАВ: а – 40 кПа; б – 70 кПа; в – 100 кПа.

РОЗДІЛ 3. АНАЛІЗ ТА УЗАГАЛЬНЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

3.1. Модифікування ПВДФ мембран графітоподібним нітридом карбону.

Мікрофільтраційні полівініліденфлуоридні мембрани модифікували шляхом активування мембран карбонатним буфером з подальшим прищепленням графітоподібного нітриду карбону через термінальні аміногрупи (рис. 3.1).

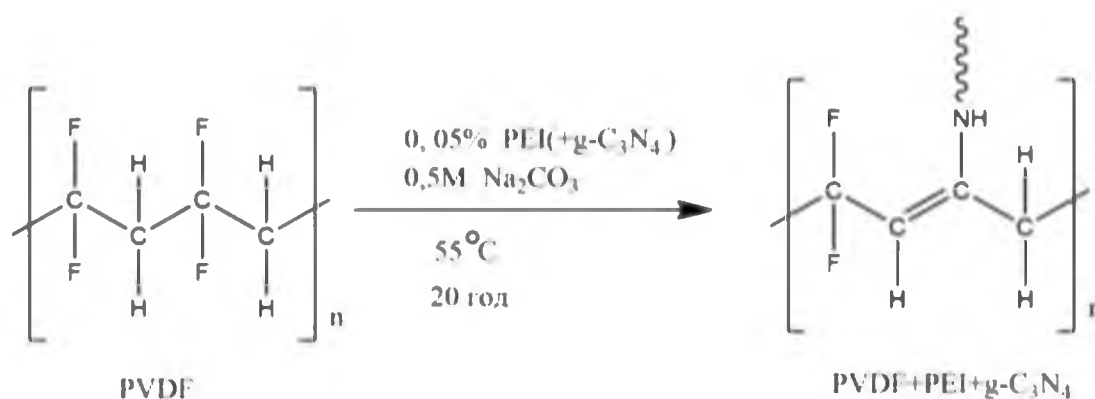


Рис. 3.1. Схема реакції модифікація PVDF мембран

Для характеристики мембран використали метод SEM-EDX (FEINova NanoSEM 650). Аналіз підтвердив зміну морфології поверхні мембрани в процесі модифікування. На рис. 3.2а. чітко видно пористу поверхню мембрани, б – помітно зменшення пор мембрани, через наявність на поверхні мембрани PEI, в - на поверхні мембрани наявні шаруваті структури, що свідчать про наявність g-C₃N₄.

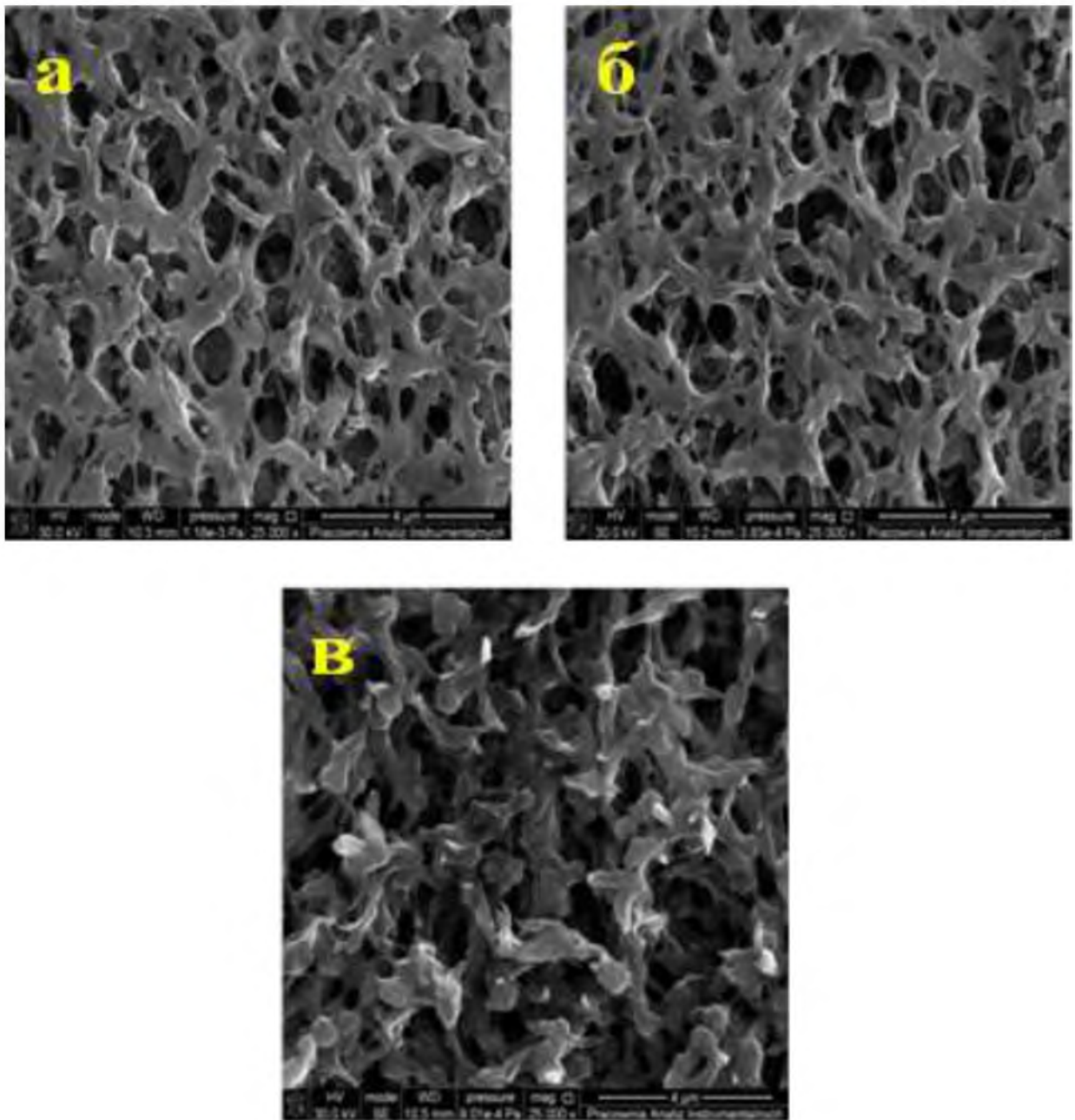


Рис. 3.2. SEM зображення поверхні PVDF мембран: а – немодифікована мембрана; б - мембрана, модифікована PEI, в – мембрана модифікована PEI та $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

За допомогою EDX детектора підтвердили модифікацію мембрани за зміною елементного складу поверхні. Було виявлено, що на поверхні немодифікованої мембрани присутні атоми Карбону та Флуору, а на поверхні модифікованої мембрани наявні атоми Нітрогену та зменшується кількість атомів Карбону. (рис.3.3.а,б,в.)

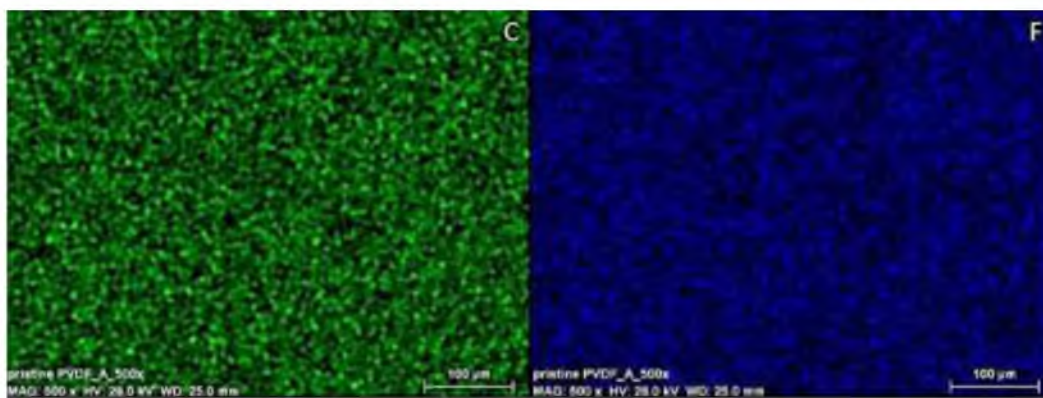


Рис.3.3.а. EDX зображення поверхні немодифікованої ПВДФ мембрани

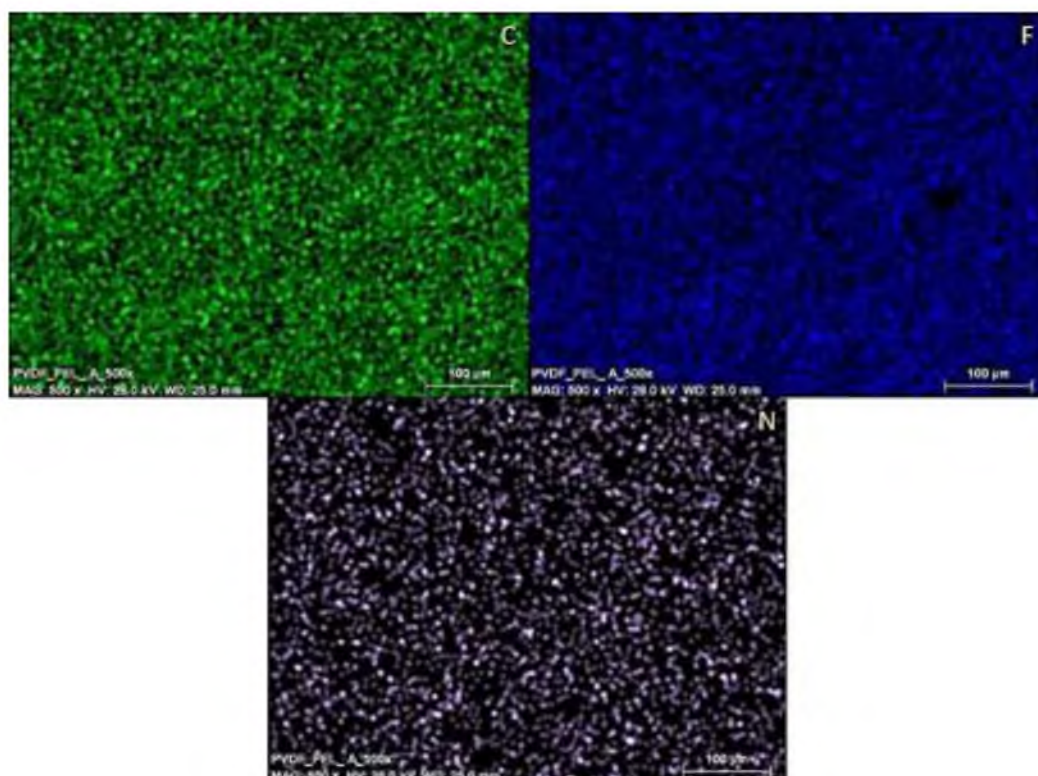


Рис.3.3.б. EDX зображення поверхні PVDF мембрани, модифікованої PEI.

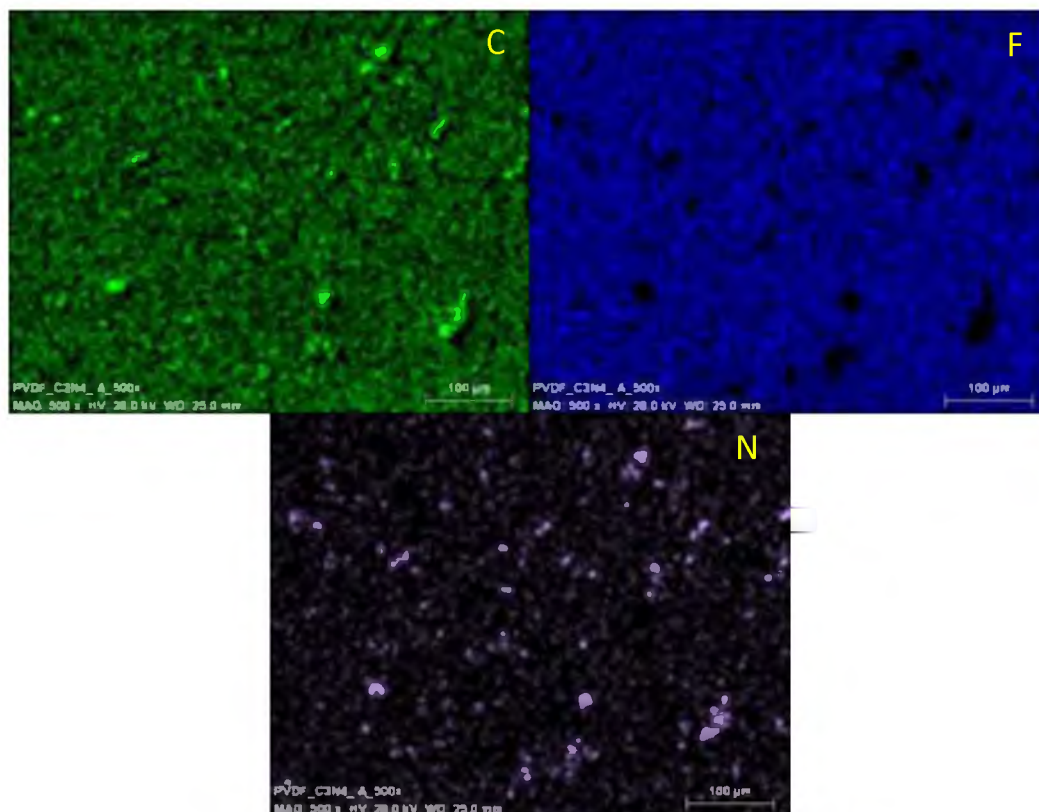
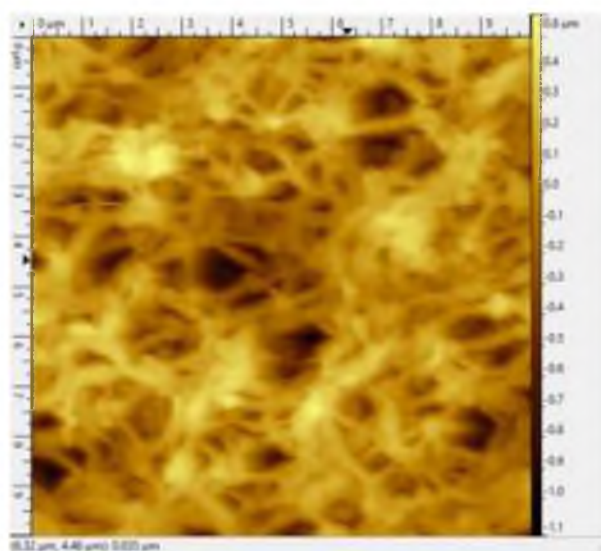
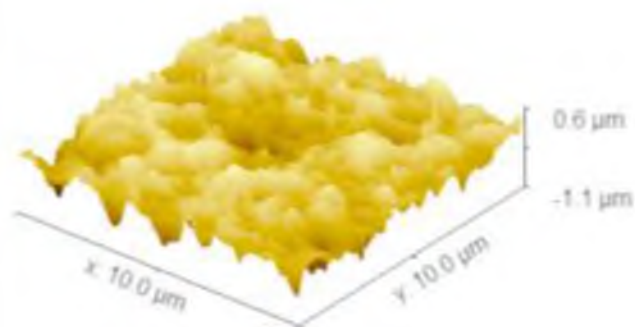


Рис.3.3.в. EDX зображення поверхні PVDF мембрани, модифікованої PEI та $g\text{-C}_3\text{N}_4$

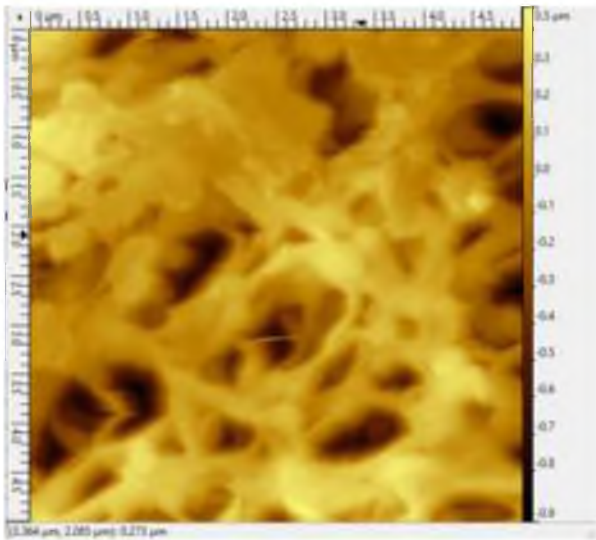
Морфологію поверхні мембран вивчали за допомогою атомно-силової мікроскопії. Отриманні зображення наведені на рис. 3.4.



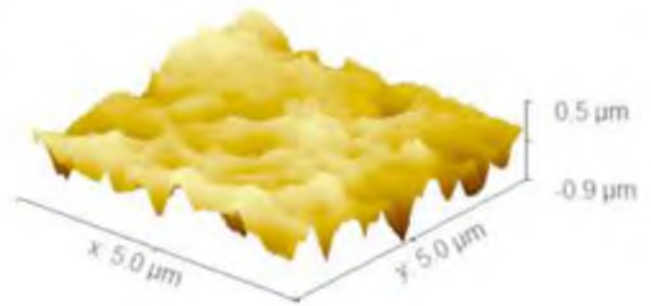
A1



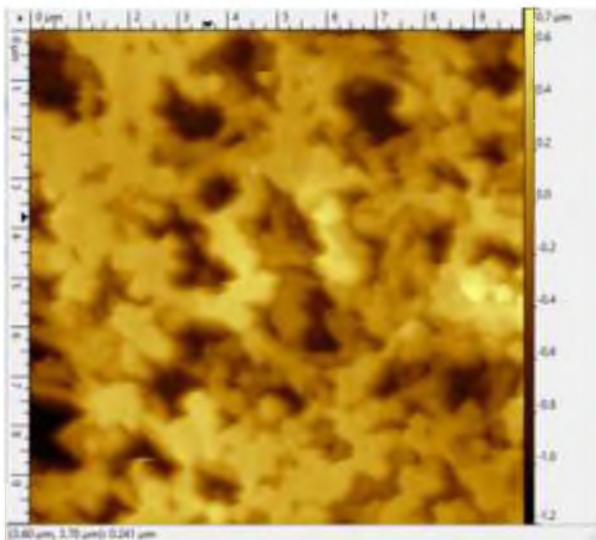
A2



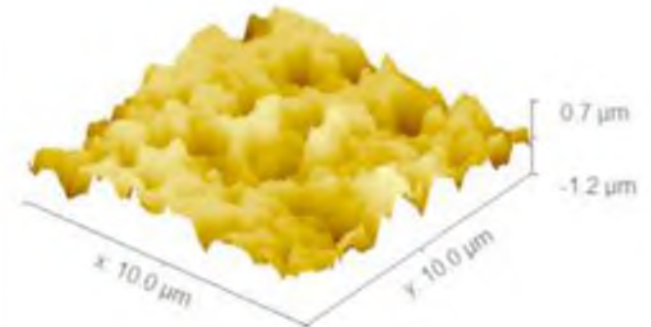
Б1



Б2



В1



В2

Рис. 3.4. АСМ зображення поверхні мембран (1 – 2D; 2 – 3D): А – немодифікована ПВДФ мембрана; Б – ПВДФ мембрана, модифікована ПЕІ; В – ПВДФ мембрана, модифікована ПЕІ + g-C₃N₄.

З результатів АСМ встановлено, що шорсткість немодифікованої мембрани становить 217 нм. Після модифікування за допомогою ПЕІ шорсткість мембрани не змінюється (214 нм). Тоді як після нанесення графітоподібного нітриду карбону шорсткість мембрани збільшується у 1,5 рази і становить 314 нм. Наведені результати підтверджують модифікування мембран фотокаталізатором.

3.2. Дослідження характеристик емульсій.

Для вивчення транспортних характеристик мембран використовували емульсії «вода-вазелинова олія», стабілізовані різними поверхнево-активними речовинами: негативно зарядженим натрій додецилсульфатом SDS, позитивно зарядженим цетилтриметиламмоній бромідом CTAB і нейтральною нейоногенною ПАВ Tween – 80.

Розподіл за розміром крапель емульсій і зета-потенціал визначали за допомогою методу динамічного світлорозсіювання. Середнє значення діаметру крапель емульсії з SDS, CTAB, Tween – 80 та значення індексу полідисперсності(PDI) для кожної з емульсій наведені у табл. 3.1. Розподіли за розмірами крапель описаних емульсій наведені на рис.3.5. – 3.7.

Таблиця 3.1. Результати DLS аналізу			
	VO - SDS	VO - CTAB	VO – Tween-80
d, нм	585,6	365,9	581,3
PDI	0,760	0,441	0,787
ζ –потенціал, мВ	-103,0	43,5	20,6

З отриманих результатів видно, що середній розмір крапель усіх емульсій більший за середній розмір пор мембрани. Дзета-потенціал емульсій залежить від вибраного потенціалу. Так, емульсія, стабілізована SDS, має негативний потенціал, емульсії, стабілізовані ЦТАБ і Tween- 80- позитивний. За значення ζ -потенціалу можна зробити висновок, що емульсії VO – SDS і VO – CTAB є стабільними, так як $\zeta > 30$ мВ. Тоді як емульсія VO – Tween-80 може бути нестабільною, так як значення дзета-потенціалу є недостатнім для запобігання коалесценції крапель.

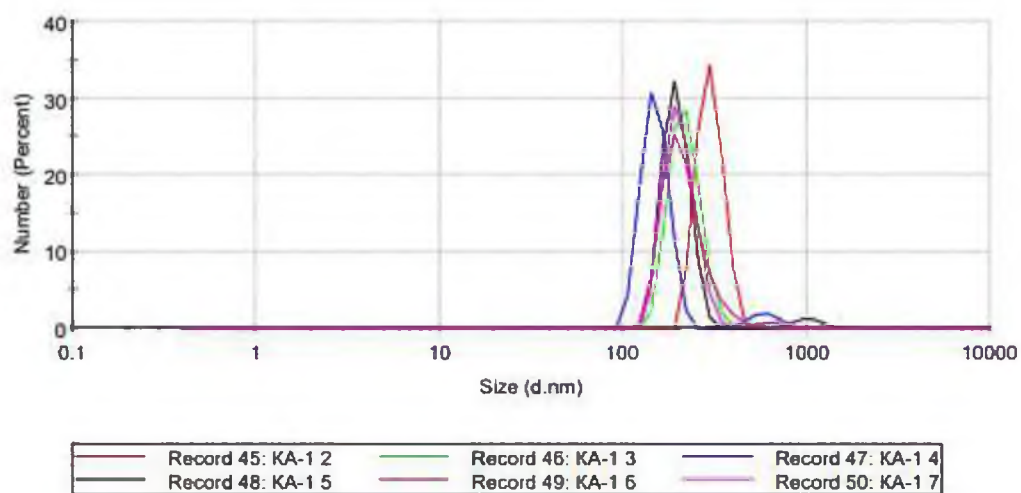


Рис. 3.5. Розподіл крапель за розміром емульсії VO-SDS.

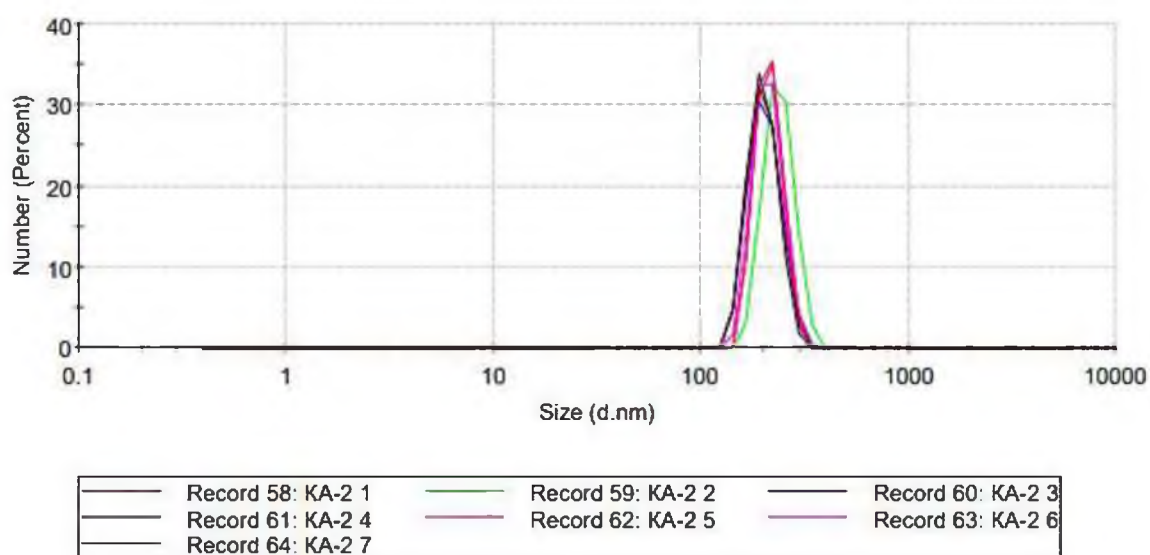


Рис. 3.6. Розподіл крапель за розміром емульсії VO-CTAB

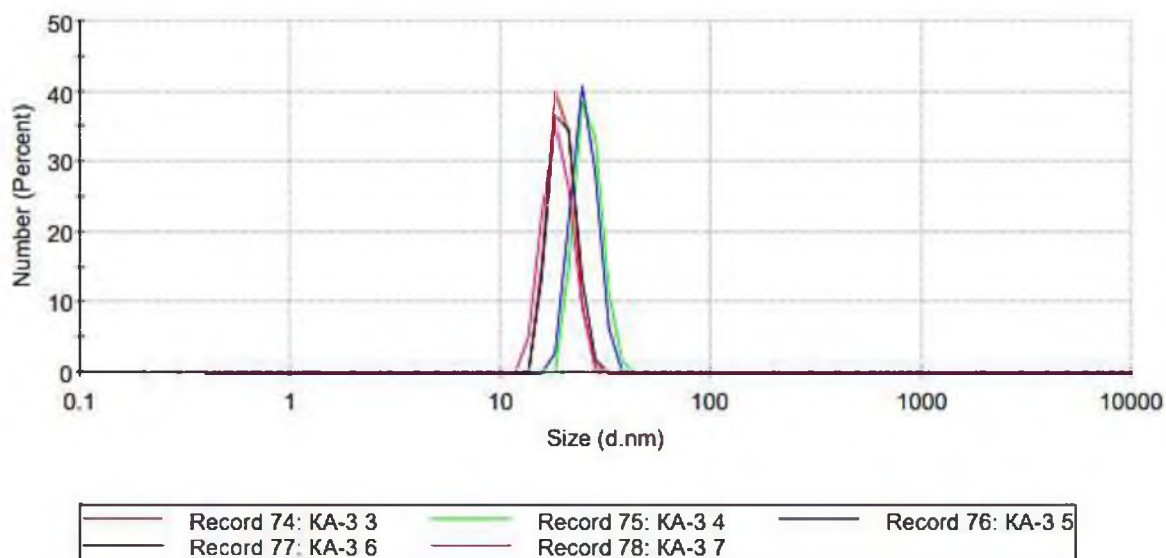


Рис.3.7. Розподіл крапель за розміром емульсії VO-Tween

3.3. Вивчення транспортних властивостей мембран

На першому етапі вивчали продуктивність мембран по воді. З отриманих результатів, наведених на рис. 3.8, видно, що водопроникність модифікованої мембрани знижується у порівнянні з немодифікованою. За законом Дарсі розраховали опір мембран (табл. 3.2). Після модифікування опір мембрани збільшується у 2,7 рази, що свідчить про успішне модифікування мембрани і звуження пор.

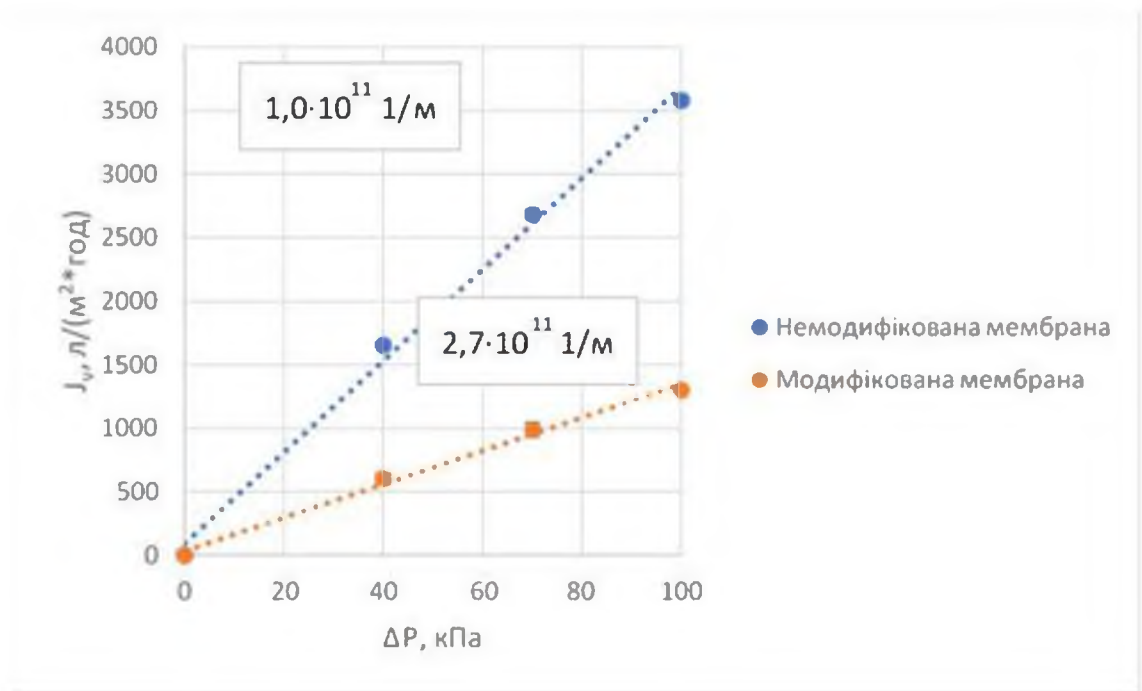


Рис. 3.8. Залежність водопроникності мікрофільтраційних ПВДФ мембран від прикладеного тиску.

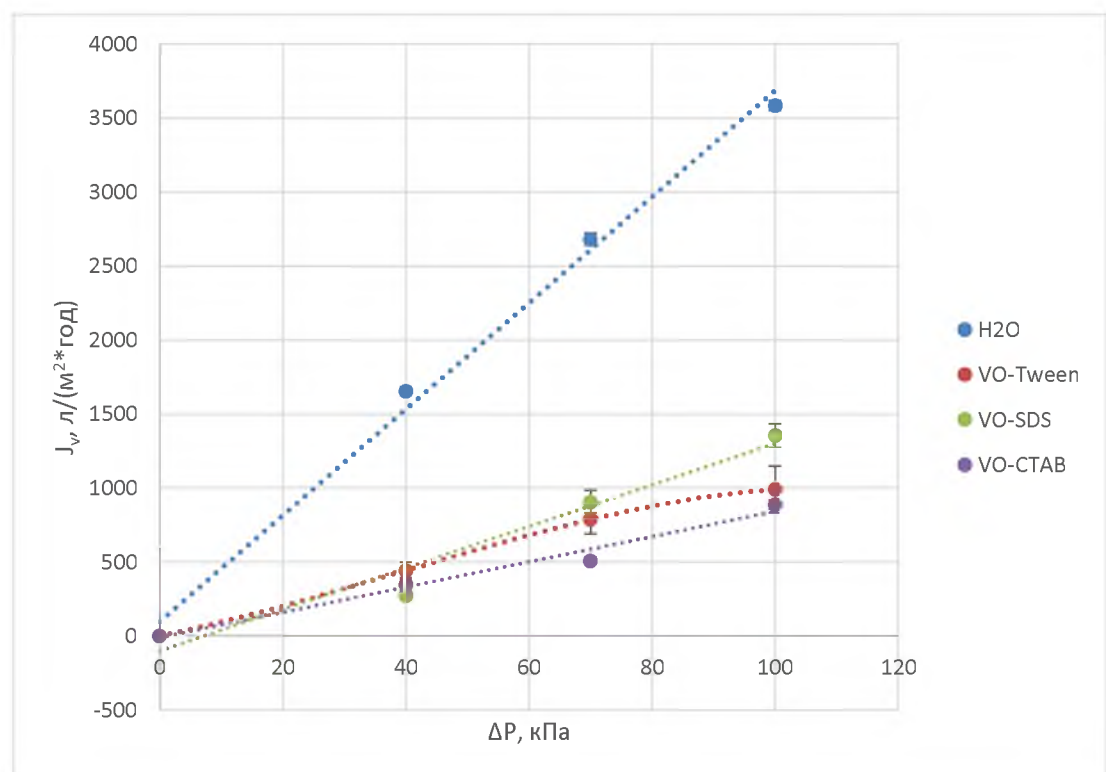


Рис. 3.9. Залежність продуктивності немодифікованої мембрани у процесі мікрофільтрації емульсій від прикладеного тиску

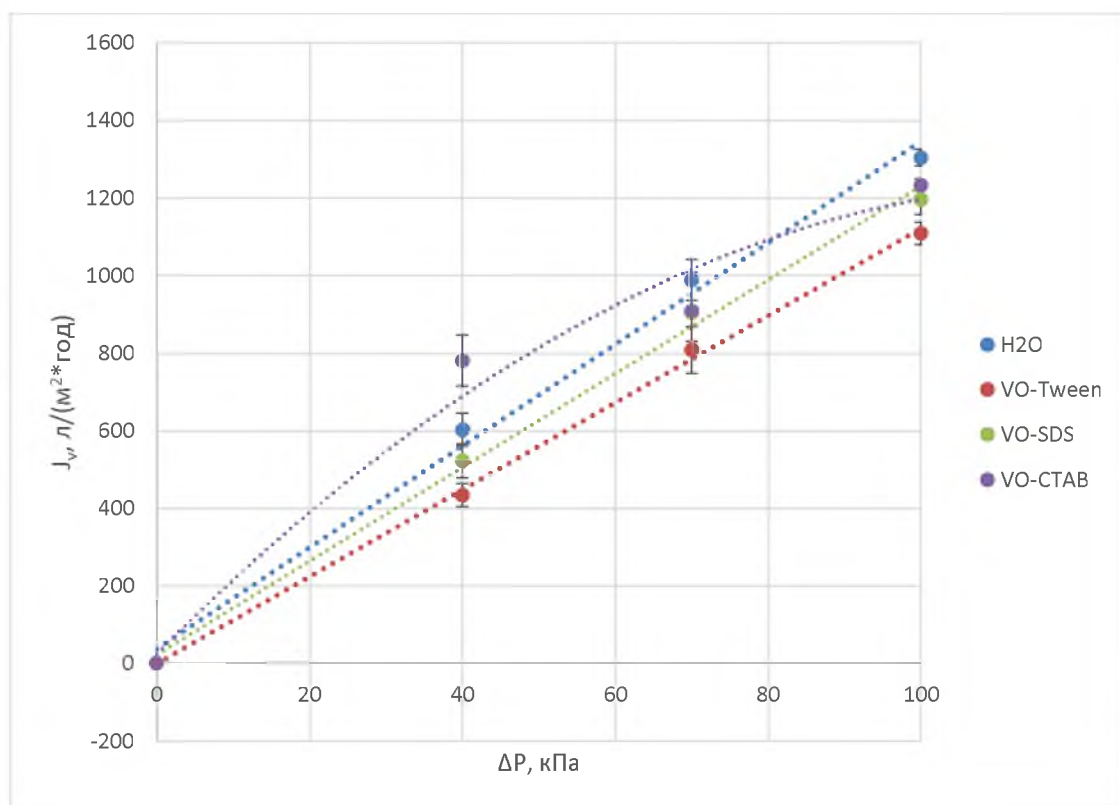


Рис. 3.10. Залежність продуктивності модифікованої мембрани у процесі мікрофільтрації емульсій від прикладеного тиску

Таблиця 3.2. Характеристики мембран

Мембрана	Розчин для фільтрації	L_p , м/с	R_m , 1/м	R_c , 1/м
Немодифікована	Вода	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{11}$	-
	Емульсія VO-Tween	$2,8 \cdot 10^{-9}$	-	$25,6 \cdot 10^{10}$
	Емульсія VO-SDS	$3,9 \cdot 10^{-9}$	-	$15,6 \cdot 10^{10}$
	Емульсія VO-CTAB	$2,4 \cdot 10^{-9}$	-	$32,0 \cdot 10^{10}$
Модифікована	Вода	$3,6 \cdot 10^{-9}$	$2,7 \cdot 10^{11}$	-
	Емульсія VO-Tween	$3,1 \cdot 10^{-9}$	-	$4,6 \cdot 10^{10}$
	Емульсія VO-SDS	$3,4 \cdot 10^{-9}$	-	$2,3 \cdot 10^{10}$
	Емульсія VO-CTAB	$3,7 \cdot 10^{-9}$	-	*

* не можливо порахувати, кут нахилу прямої більший для емульсії, ніж для води

Поверхню мембрани проаналізували за зміною ζ –потенціалу після адсорбції емульсії.(Anton Paar-SurPass)(рис 3.6 та 3.7.)

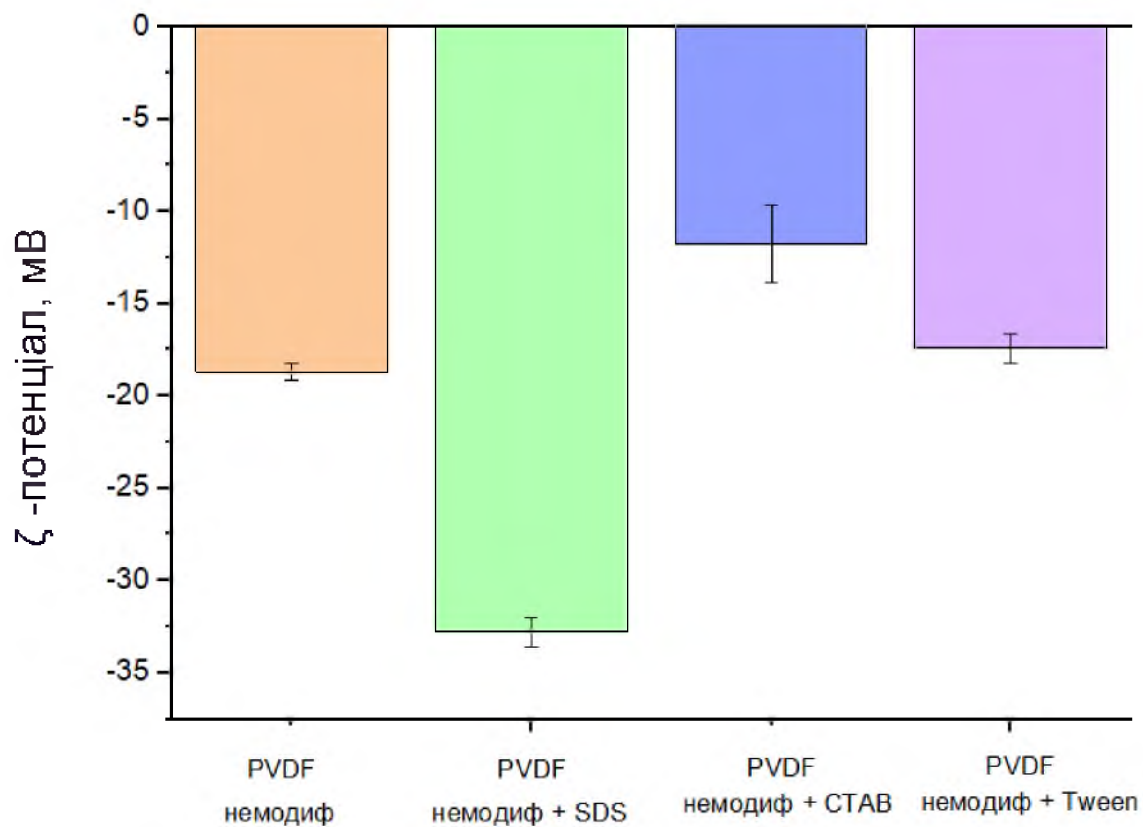


Рис. 3.6. ζ –потенціал поверхонь немодифікованих мембран після пропускання емульсій.

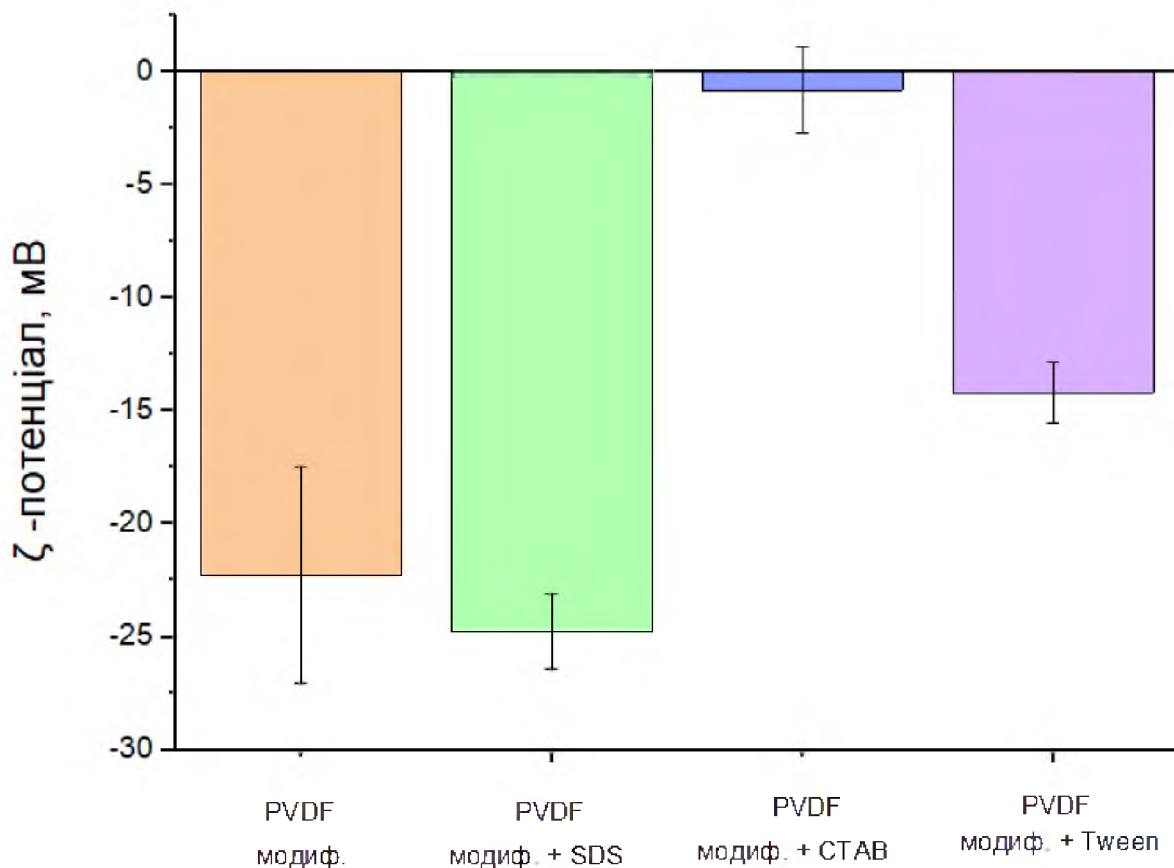


Рис. 3.7. ζ –потенціал поверхонь модифікованих мембран після пропускання емульсій.

Поверхня мембрани ПФДВ – ПЕІ – C_3N_4 має більш негативний заряд, ніж поверхня немодифікованої ПВДФ мембрани. Адсорбція емульсії, яка габілізована негативно зарядженою ПАР – SDS, збільшує негативний заряд на поверхні мембрани. Адсорбція емульсії, яка стабілізована позитивно зарядженою ПАР – СТАВ, помітно зменшує негативний заряд на мембрані. При адсорбції емульсії ВО – Tween, де Tween – нейтральна ПАР, значення заряду на поверхні ВДФ мембрани майже не змінюється.

ВИСНОВКИ

1. Мікрофільтраційні ПВДФ мембрани із середнім розміром пор 0,22 мкм модифіковано поліетиленіміном та графітоподібними нітридом карбону. Методом СЕМ-ЕДС та АСМ підтверджено, що модифікування змінює морфологію поверхні мембрани та її елементний склад.

2. Методом динамічного світлорозсіювання встановлено, що середній розмір крапель емульсій становить:

- вазелінова олія – вода – SDS – 585,6 нм;
- вазелінова олія – вода – СТАВ – 365,9 нм;
- вазелінова олія – вода – Tween-80 – 581,3 нм.

3. Показано, що після модифікування мембрани фотокаталізатором коефіцієнт водопроникності мембрани знижується у 2,8 рази, опір мембрани збільшується у 2,7 рази.

4. Доведено, що модифікування ПВДФ мембран графітоподібним нітридом карбону надає їм антизабруднювальних властивостей. Опір шарів забруднювачів знижується у 5-7 разів у процесі мікрофільтрації емульсій у порівнянні з немодифікованою мембраною.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Mekonnen, M.M. and Hoekstra, A.Y. National water footprint accounts: the green, blue and grey water footprint of production and consumption, *Value of Water Research Report Series*. 2011. No. 50, UNESCO-IHE, Delft, the Netherlands.
2. Song, Y. Z., Kong, X., Yin, X., Zhang, Y., Sun, C. C., Yuan, J. J., Zhu, B., & Zhu, L. P. Tannin-inspired superhydrophilic and underwater superoleophobic polypropylene membrane for effective oil/water emulsions separation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2017. Vol. 522. P. 585–592.
3. Wan, Z., Li, D., Jiao, Y., Ouyang, X., Chang, L., & Wang, X. Bifunctional MoS₂ coated melamine-formaldehyde sponges for efficient oil–water separation and water-soluble dye removal. *Applied Materials Today*. 2007. Vol. 9. P. 551–559.
4. Yu, L., Han, M., & He, F. A review of treating oily wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*. 2017. Vol. 10. P. 1913–1922.
5. Huang X, Wang W, Liu Y, Wang H, Zhang Z, et al. Treatment of oily waste water by PVP grafted PVDF ultrafiltration membranes. *Chemical Engineering Journal*. 2015. Vol. 273. P. 421-429.
6. Yu Y, Chen H, Liu Y, Craig VSJ, Lai Z. Selective separation of oil and water with *mesh membranes by capillarity*. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2010. Vol. 235. P. 46-55.
7. Rajoriya, S.; Bargole, S.; George, S.; Saharan, V.K.; Gogate, P.R.; Pandit, A.B. Synthesis and characterization of samarium and nitrogen doped TiO₂ photocatalysts for photo-degradation of 4-acetamidophenol in combination with hydrodynamic and acoustic cavitation. *Separation and Purification Technology*. 2019. Vol. 209. P. 254–269.
8. Zaleska A. Doped TiO₂: a review. *Recent Patents on Engineering*. 2008. Vol. 2. P. 157–164.
9. Su C, Hong BY, Tseng CM. Sol-gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide. *Catalysis Today*. 2004. Vol. 96. P. 119–126.

10. Choi J, Cho SH, Kim TH, Lee SW. Comparison of sonochemistry method and sol-gel method for the fabrication of TiO₂ powder. *Materials Science Forum*. 2011. Vol. 695. P. 109–112.
11. Yahia, A., Attaf, A., Saidi, H., Dahnoun, M., Khelifi, C., Bouhdjer, A., Saadi, A., & Ezzaouia, H. Structural, optical, morphological and electrical properties of indium oxide thin films prepared by sol gel spin coating process. *Surfaces and Interfaces*. 2019. Vol. 14. P. 158–165.
12. Byrappa K, Yoshimura M (2001) Handbook of hydrothermal technology. A Technology for Crystal Growth and Materials Processing. Noyes, New York.
13. Livraghi S, Pelaez M, Biedrzycki J, Corazzari I, Giamello E, Dionysiou DD. Influence of the chemical synthesis on the physicochemical properties of N-TiO₂ nanoparticles. *Catalysis Today*. 2013. Vol. 209. P. 54–59.
14. Nan Liu, Xiaoyin Chen, Jinli Zhang, Johannes W. Schwank. A review on TiO₂-based nanotubes synthesized via hydrothermal method: Formation mechanism, structure modification, and photocatalytic applications, *Catalysis Today*. 2014. Vol. 225. P. 1-36.
15. He, F., Ma, F., Li, J., Li, T., & Li, G. Effect of calcination temperature on the structural properties and photocatalytic activities of solvothermal synthesized TiO₂ hollow nanoparticles. *Ceramics International*. 2014. Vol. 40. P. 6441–6446.
16. Afzaal M, Malik M, O'Brien P. Preparation of zinc containing materials. *New Journal of Chemistry*. 2007. Vol. 31. P. 2029–2040.
17. Shirsath SR, Pinjari DV, Gogate PR, Sonawane SH, Pandit AB. Ultrasound assisted synthesis of doped TiO₂ nano-particles: characterization and comparison of effectiveness for photocatalytic oxidation of dyestuff effluent. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2013. Vol. 20. P. 277–286.
18. Kitchen HJ, Vallance SR, Kennedy JL, Tapia-Ruiz N, Carassiti L, Harrison A, Whittaker AG, Drysdale TD, Kingman SW, Gregory DH. Modern microwave methods in solid-state inorganic materials chemistry: from fundamentals to manufacturing. *Chemical Reviews*. 2014. Vol. 114. P. 1170–1206.

19. Kappe, C. O. Unraveling the Mysteries of Microwave Chemistry Using Silicon Carbide Reactor Technology. *Accounts of Chemical Research*. 2013. Vol. 46. P. 1579–1587.
20. Medina-Ramírez I. 2005. Chalcopyrite CVD Precursors containing Silylated Ligands. Ph.D. dissertation. Tulane University.
21. Carp O, Huisman CL, Reller A. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*. 2004. Vol. 32. P. 33–177.
22. An HJ, Jang SR, Vittal R, Lee J, Kim KJ. Cationic surfactant promoted reductive electro- deposition of nanocrystalline anatase TiO₂ for application to dye-sensitized solar cells. *Electrochim Acta*. 2005. Vol. 50. P. 2713–2718.
23. Regmi, C., Joshi, B., Ray, S. K., & Gyawali, G. *Understanding Mechanism of Photocatalytic Microbial Decontamination of Environmental Wastewater*. 2018. Vol. 6. P. 1–6.
24. Zhu, D., & Zhou, Q. Environmental Nanotechnology , Monitoring & Management Action and mechanism of semiconductor photocatalysis on degradation of organic pollutants in water treatment : A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. 2019. Vol. 12. P. 100-255.
25. Ge, J., Zhang, Y., Heo, Y.-J., & Park, S.-J. *Advanced Design and Synthesis of Composite Photocatalysts for the Remediation of Wastewater: A Review. Catalysts*. 2019. Vol. 9. P. 122-154.
26. : Nascimbén Santos É, László Z, Hodúr C, Arthanareeswaran G, Veréb G. Photocatalytic membrane filtration and its advantages over conventional approaches in the treatment of oily wastewater: A review. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. 2020. Vol. 15. 206 – 226.
27. Qin, Y., Yang, H., Xu, Z., & Li, F. (2018). *Surface Modification of Polyacrylonitrile Membrane by Chemical Reaction and Physical Coating: Comparison between Static and Pore- Flowing Procedures.* *ACS Omega*. 2018. Vol. 3. P. 4231–4241.

28. Gao, Y., Hu, M., & Mi, B. *Membrane surface modification with TiO₂ – graphene oxide for enhanced photocatalytic performance*. Journal of Membrane Science. 2014. Vol. 455. P. 349–356.
29. Damodar, R. A., You, S., & Chou, H. *Study the self cleaning , antibacterial and photocatalytic properties of TiO₂ entrapped PVDF membranes*. Journal of Hazardous Materials. 2009. Vol. 172. P. 1321–1328.
30. Huertas, R. M., Fraga, M. C., Crespo, J. G., & Pereira, V. J. *Sol-Gel Membrane Modification for Enhanced Photocatalytic Activity*. *Separation and Purification Technology*. 2017. Vol. 180. P. 69-81.
31. Hoek, E.M., Tarabara, V.V., Bernstein, R., Kaufman, Y. and Freger, V. *Membrane Characterization*. In *Encyclopedia of Membrane Science and Technology* (eds E.M. Hoek and V.V. Tarabara). 2013. Vol. 1. 127-153.