



DOI: 10.25558/VOSTNII.2026.80.48.007

УДК 66.081.6

© И. О. Красильников, В. А. Сомин, 2026

И. О. КРАСИЛЬНИКОВ

преподаватель международной кафедрой ЮНЕСКО «Инженерная экология»
Алтайский государственный технический университет им. И. И. Ползунова, г. Барнаул
e-mail: voroninna00@gmail.com

В. А. СОМИН

д-р техн. наук, доцент,
заведующий международной кафедрой ЮНЕСКО «Инженерная экология»
Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, г. Барнаул
e-mail: vladimir_somin@mail.ru

ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА (VI) НА ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАНАХ

В статье представлены результаты исследования по изучению эффективности очистки воды от шестивалентного хрома с применением мембран марки ОРМ отечественного производства, модифицированных хитозаном. Исходные мембранные материалы характеризовались высоким уровнем селективности при очистке воды от соединений хрома. Мембрана ОРМ31К продемонстрировала селективность в интервале 97,5–99,2% (в зависимости от рН среды), после модификации хитозаном показатель увеличился с 97,5% до 98,4%. Мембрана ОРМ32КМ достигала максимальной селективности в 99,7%, при этом модифицированный вариант показывал максимальный результат 99,9%. Мембрана ОРМ33К обеспечивала селективность на уровне до 99,6%, в результате модификации селективность составила 99,6%. При модификации наблюдается общая тенденция к снижению показателей проницаемости: для ОРМ31К — с 575 до 140 мл/(мин·м²), для ОРМ32КМ — существенное снижение с 820 до 30 мл/(мин·м²), для ОРМ33К — уменьшение с 415–1010 до 230 мл/(мин·м²). Подобное снижение производительности обусловлено формированием модифицирующего хитозанового слоя на поверхности мембран, приводящего к уменьшению количества пор. Модификация обеспечивает значительное улучшение селективных характеристик процесса мембранного разделения. Результаты исследования подтверждают перспективность применения модифицированных хитозаном полиамидных мембран марки ОРМ в процессах очистки сточных вод от соединений хрома (VI).

Ключевые слова: МЕМБРАНЫ, ХРОМ, ХИТОЗАН, СТОЧНЫЕ ВОДЫ, МОДИФИКАЦИЯ, СЕЛЕКТИВНОСТЬ, ПРОНИЦАЕМОСТЬ.

ВВЕДЕНИЕ

Сточные воды, содержащие тяжёлые металлы, в том числе соединения шестивалентного хрома, представляют серьёзную угрозу для окружающей среды. Наибольший вклад в образование таких стоков вносят гальванические

участки машиностроительных предприятий. Соединения хрома даже при небольших концентрациях могут нанести серьёзный вред организмам, что связано с их высокой токсичностью, канцерогенностью и мутагенным эффектом. Поэтому предотвращение

попадания соединений хрома, основанное на разработке и совершенствовании технологий очистки, играет ключевую роль в обеспечении доступа к безопасной воде и является актуальной задачей. Одним из перспективных направлений в этой области являются мембранные методы, позволяющие обеспечить экологически безопасное водопользование и организовать замкнутые водооборотные циклы в производствах. Однако при их практическом использовании возникает ряд трудностей, связанных со сложностью поддержания параметров технологического процесса и высокими требованиями к предварительной подготовке воды. Вместе с тем высокое качество воды, компактность модульных конструкций, высокая эффективность разделения, низкое энергопотребление и возможность автоматизации процессов разделения делает мембранные методы одними из наиболее востребованных в практике водоочистки.

Мембранные методы основаны на разделении компонентов раствора при его прохождении через селективный барьер — мембрану. Для очистки сточных вод от соединений металлов в настоящее время используются методы обратного осмоса и нанофильтрации, в основе которых лежит свойство полупроницаемых мембран пропускать растворенные соли металлов и задерживать молекулы растворителя. Промышленные мембраны широко представлены и изготавливаются серийно отечественными и зарубежными производителями. Однако современные требования к качеству продукции, а также появление новых задач в рамках новых производств обуславливают необходимость разработки новых типов мембран.

Выбор подходящего материала мембраны для решения конкретной задачи зависит от множества факторов, среди которых важнейшими являются состав разделяемой смеси и условия эксплуатации процесса. Для обеспечения высокой эффективности разделения материал мембраны должен соответствовать ряду требований:

— высокая разделяющая способность (селективность);

— высокая удельная производительность (проницаемость);

— устойчивость к действию среды разделяемой системы и ее компонентов;

— неизменность характеристик в процессе эксплуатации;

— достаточная механическая прочность, отвечающая условиям эксплуатации, монтажа, транспортирования и хранения мембран;

— низкая стоимость.

Наиболее часто материалы мембран представлены полимерами, что обусловлено их широким ассортиментом и высокой механической прочностью. Однако они обладают рядом недостатков, таких как слабая устойчивость к механическим загрязнениям, низкая химическая и термическая стабильность, а также недостаточные транспортные характеристики, проявляющиеся в низкой удельной производительности. Поэтому актуальным является модификация уже произведенных мембран, которая включает химическое, физико-химическое или физическое взаимодействие на их рабочую поверхность. Модифицированные мембраны должны соответствовать следующим требованиям: сохранять возможности тепловой или химической стерилизации, быть нетоксичными, сохранять стабильность модифицирующего покрытия, не приводить к ухудшению эксплуатационных характеристик (селективности и производительности) [1].

Известны различные способы модификации мембран органическими полимерами, полиэлектролитами и другими веществами, способными образовывать на поверхности заряд, взаимодействовать с загрязняющими веществами или изменять структуру самой мембраны.

Наиболее простым способом, позволяющим равномерно распределить модифицирующий агент на поверхности мембраны, является пропускание раствора с ним в течение определенного времени. Такой способ позволяет обеспечить целостность поверхности мембраны, регулировать ее гидрофильность и обеспечить заданные свойства [2]. Обработка мембран коронным разрядом в атмосфере

Таблица 1

Рабочие характеристики обратноосмотических мембран

Характеристика	Марка мембраны		
	ОРМ31К	ОРМ32КМ	ОРМ33К
Номинальная селективность по NaCl, %	99,4	96,0	95,0
Рабочее давление, МПа	1,2–2,0	1,2–2,0	0,6–0,9
Максимальное рабочее давление, МПа	4,1	4,1	4,1
Рабочая температура, °С	4–45		
pH при непрерывной работе при $T \leq 35$ °С	2–11		

воздуха приводит к образованию озона, который способствует возникновению кислородсодержащих группировок на ее поверхности и, как следствие, повышению гидрофильности, что, в свою очередь увеличивает производительность [3].

Увеличить эффективность процесса мембранного разделения жидких систем возможно добавлением агентов, укрупняющих размер дисперсной фазы загрязнителя. Одним из таких веществ является хитозан, представляющий собой природный полимер, полученный в результате частичного деацетилирования хитинового ракообразных, и обладающий антибактериальными и противогрибковыми свойствами [4–6]. Хитозан способен образовывать водородные связи с различными катионами металлов, удерживая их [7, 8, 9], кроме того, он может связывать жирорастворимые соединения и эмульгированные [10] вещества.

Механические свойства волокон хитозана могут быть улучшены при смешивании его с такими полимерами, как нейлон-6, поливиниловый спирт, полиэтиленоксид, целлюлоза и полимолочная кислота [11]. Метод электроформования позволяет получать однородный слой нанокаркаса хитозана при его переходе в состояние гомогенного раствора под действием осадительного электрода с электропроводящим слоем титана [12]. Термическая и химическая сшивка каркаса из хитозана позволяет получать композицию, устойчивую в водных средах. Такие мембраны обладают высокими прочностными характеристиками и могут применяться для выделения тяжелых металлов из воды [13].

Целью настоящей работы является исследование модифицированных полиамидных мембран для очистки воды соединений хрома (VI).

В работе использовались обратноосмотические мембраны марки ОРМ31К, ОРМ32К, ОРМ33К отечественного производства (Россия, г. Владимир), изготовленные из полисульфона. Характеристики мембран представлены в табл. 1.

В качестве модификатора использовали раствор хитозана в муравьиной кислоте, который наносился на мембрану в режиме фильтрации под давлением 0,9 МПа в течение от 2 до 20 ч. После модификации изучалась очистка воды от ионов хрома (VI) из раствора с начальным содержанием его от 10,5 до 11,5 мг/л. Площадь мембранного разделения составляла 0,0028 м². Исследовалось влияние pH раствора на селективность и проницаемость мембран в растворах с различной величиной pH. Оценивалось время выхода мембран на рабочий режим. Исследования проводились на лабораторной мембранной установке с тангенциальной подачей исходного раствора и рециркуляцией концентрата, представленной на рис. 1. Пробы пермеата периодически отбирались для фотоколориметрического анализа на содержание ионов хрома (VI).

Исходный раствор из бака 1 насосом 4 перекачивался в мембранный модуль 5, где происходило мембранное разделение компонентов. Давление в системе устанавливалось по манометру 5 с помощью вентиля 2. Очищенная вода (пермеат) проходила через мембрану и собиралась в отдельную емкость,

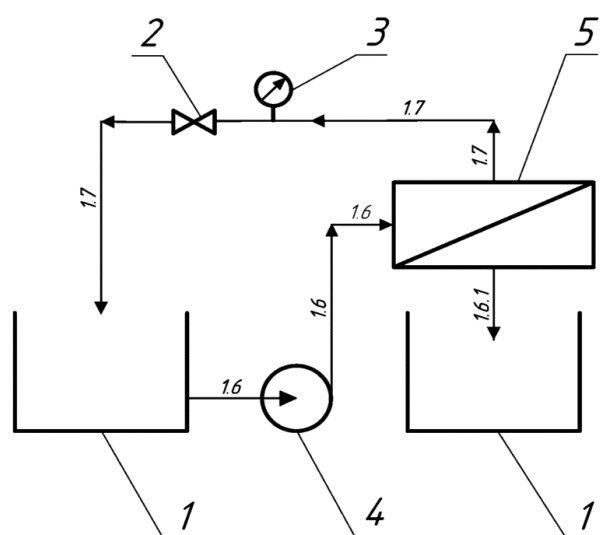


Рис. 1. Схема лабораторной мембранной установки.
1 — бак; 2 — вентиль; 3 — манометр; 4 — насос;
5 — мембранный модуль;
потоки: 1.6 — исходный раствор; 1.6.1 — пермеат;
1.7 — концентрат

а концентрат возвращается в бак 1, образуя рецикл. Процесс осуществлялся под постоянным давлением 8 атм, которое контролировалось манометром.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Селективность мембранного разделения соединений хрома из водных растворов определялась по формуле 1:

$$R = \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{пер}}}{C_{\text{исх}}} \cdot 100\% \quad (1)$$

где $C_{\text{исх}}$, $C_{\text{пер}}$ — концентрации хрома соответственно в исходном растворе и пермеате.

Результаты серии экспериментов по исследованию селективности мембраны ОРМ31К представлены на рисунке 2. Селективность по хрому в момент выхода на рабочий режим через 250 минут при рН = 3,3 составила 97,5%, при рН = 6,9–96,6%, при рН = 11,2–99,2%.

В результате модификации хитозаном селективность мембраны ОРМ31К в нейтральной среде увеличилась на 1,8% и составила 98,4%.

Графики зависимости проницаемости мембраны ОРМ31К представлены на рис. 3. В результате модификации селективность

мембраны снизилась на 490 мл/(мин·м²) до 140 мл/(мин·м²), что вероятно связано с уменьшением количества пор при модификации хитозаном. Проницаемость при рН = 3,3 составила 575 мл/(мин·м²), при рН = 11,2–515 мл/(мин·м²).

Результаты исследования селективности мембраны ОРМ32КМ по хромат-ионам представлены на рисунке 4. Установлено, что селективность мембраны увеличивается с течением времени, и выход на рабочий режим осуществляется через 250 минут. Селективность мембраны при рН = 4,2 составила 99%, при рН = 6,9–98,1%, при рН = 10,8–99,7%. После модифицирования хитозаном селективность возросла до 99,9% при рН = 6,8.

Проницаемость мембраны ОРМ32КМ от времени при модифицировании хитозаном в течение 10 часов значительно уменьшилась (в 27 раз) и составила 30 мл/(мин·м²) (рис. 5). Проницаемость исходной мембраны при этом составляла 820 мл/(мин·м²).

Зависимости, полученные при исследовании мембраны марки ОРМ33К, представлены на рисунке 6. Как видно, селективность мембраны при модификации хитозаном повысилась до 99,6%, наименьшая отмечена для нейтрального раствора и составила 96,3%.

Проницаемость мембраны ОРМ33К при рН = 4,7 составила от 415 мл/(мин·м²) до 1010 мл/(мин·м²) при рН = 7,1. Модификация снизила проницаемость до 230 мл/(мин·м²).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ результатов исследования проницаемости мембран показал, что модификация хитозаном существенно влияет на характеристики всех исследуемых образцов мембран марки ОРМ. Все исходные мембраны демонстрируют высокий уровень селективности при очистке воды от хрома: мембрана ОРМ31К показывает селективность в диапазоне 97,5–99,2% в зависимости от рН среды, а после модификации хитозаном этот показатель повышается до 98,4%; мембрана ОРМ32КМ достигает селективности до 99,7%, при этом её модифицированная версия демонстрирует максимальный показатель 99,9%; мембрана

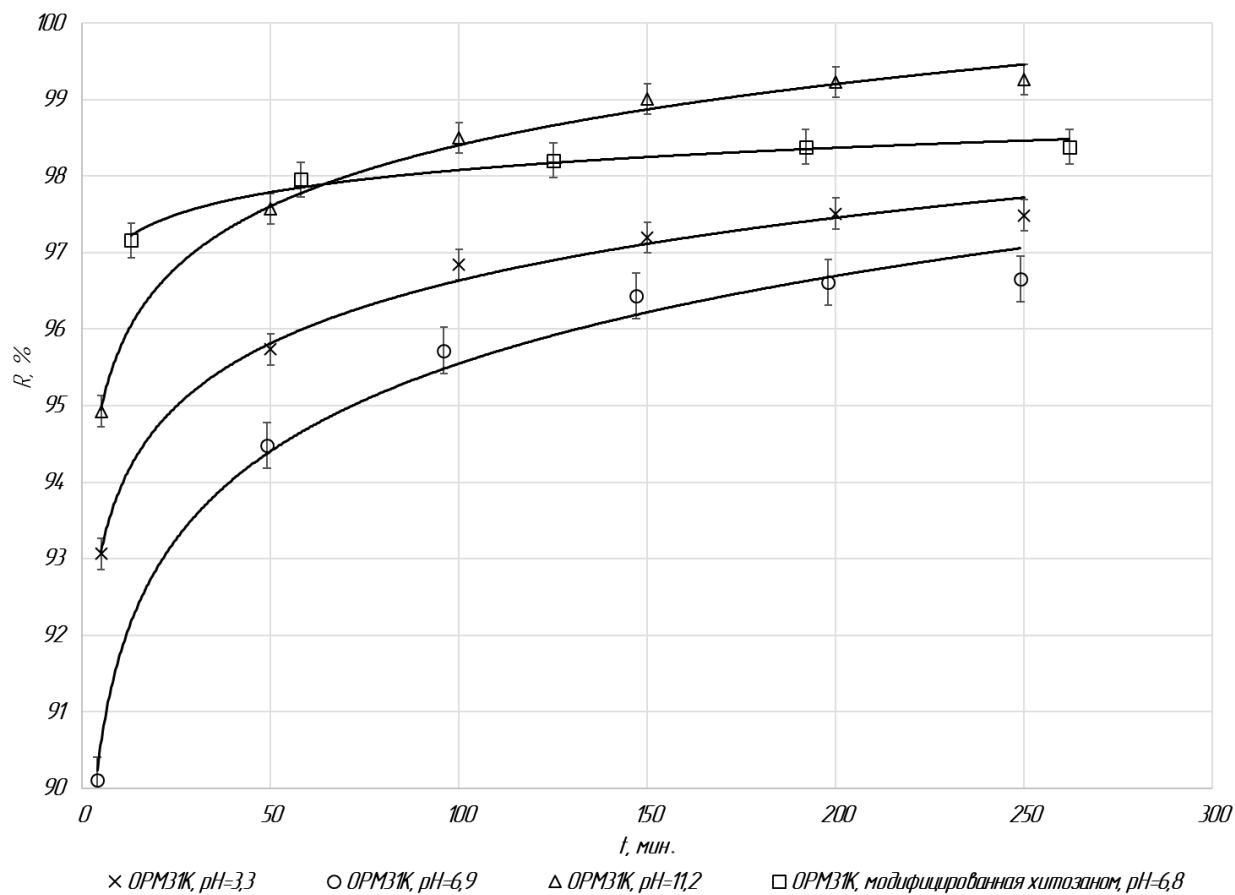


Рис. 2. Зависимость селективности (R) мембраны ОРМ31К от времени (t) при различных рН

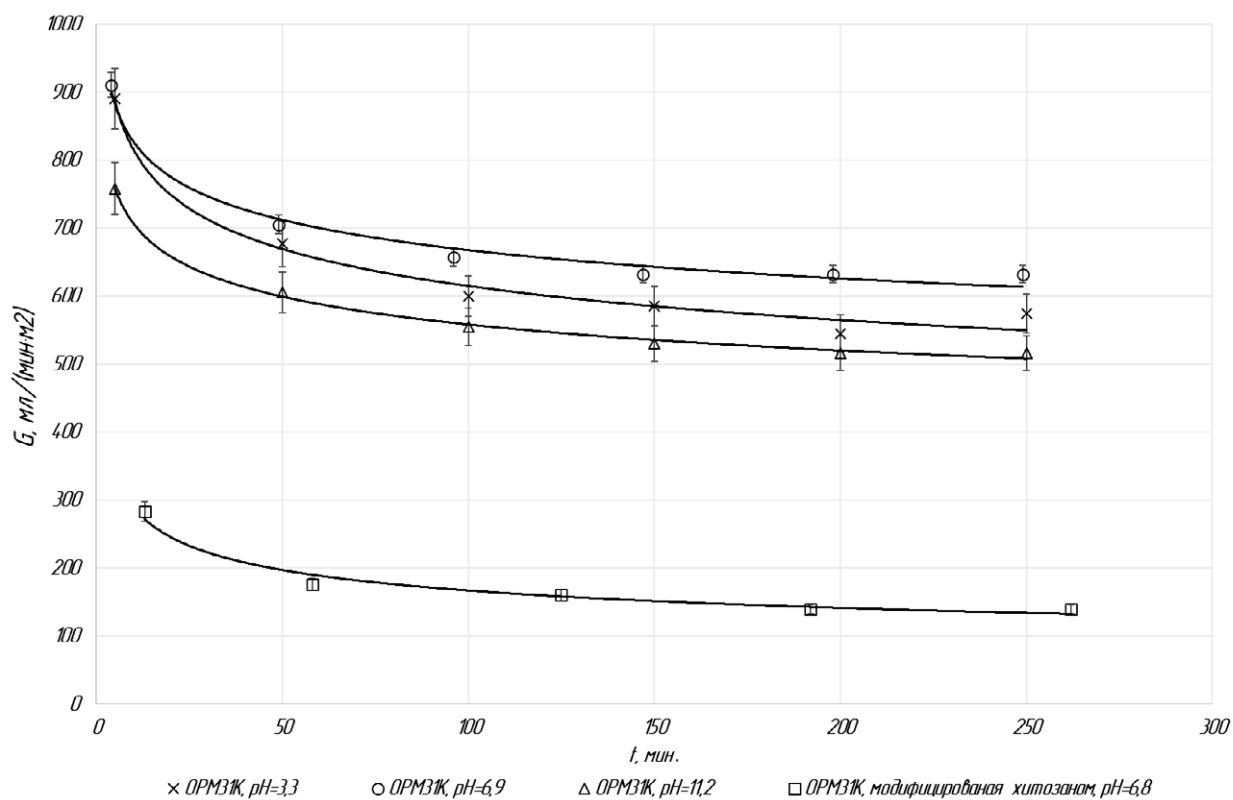


Рис. 3. Зависимость изменения проницаемости (G) мембраны ОРМ31К от времени (t)

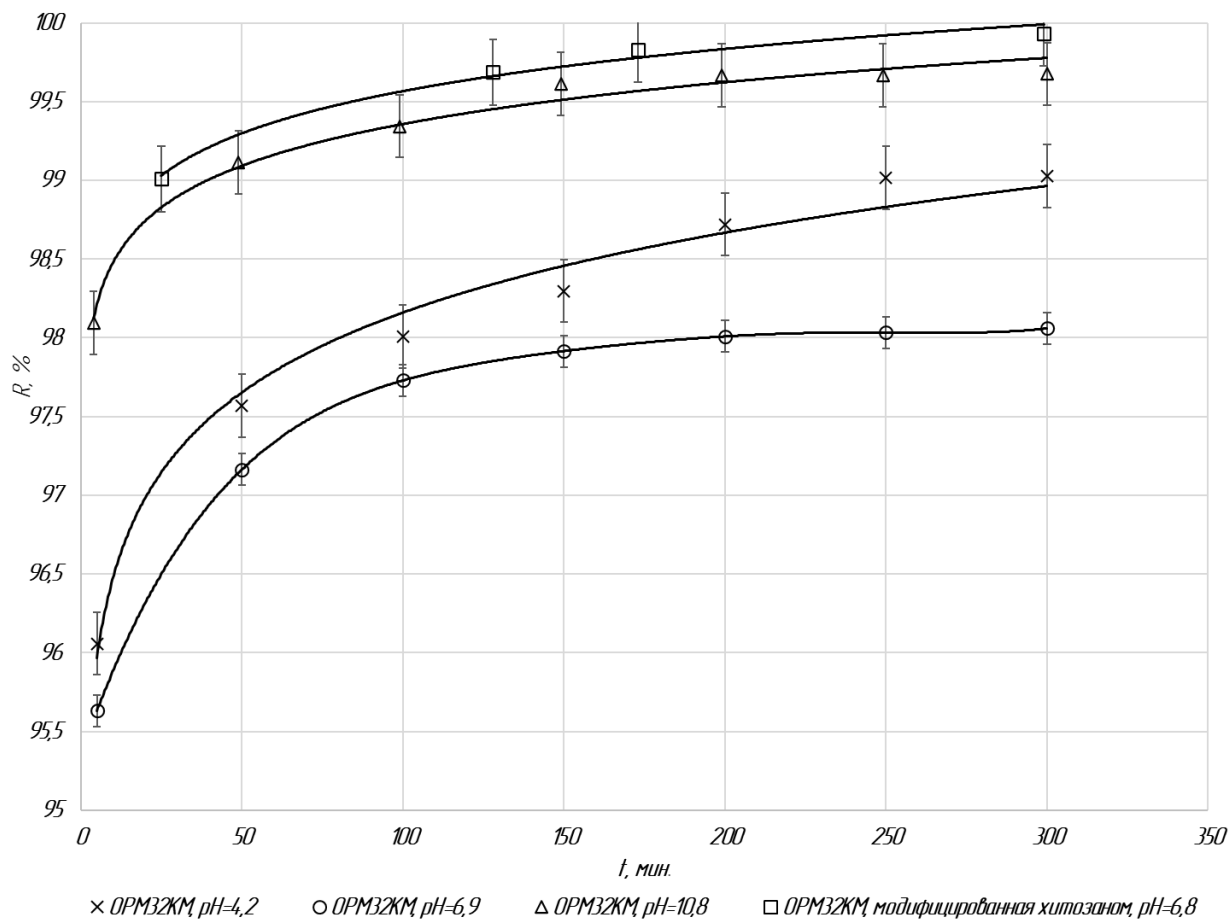


Рис. 4. Зависимости селективности мембраны ORM32KM от времени при различных pH

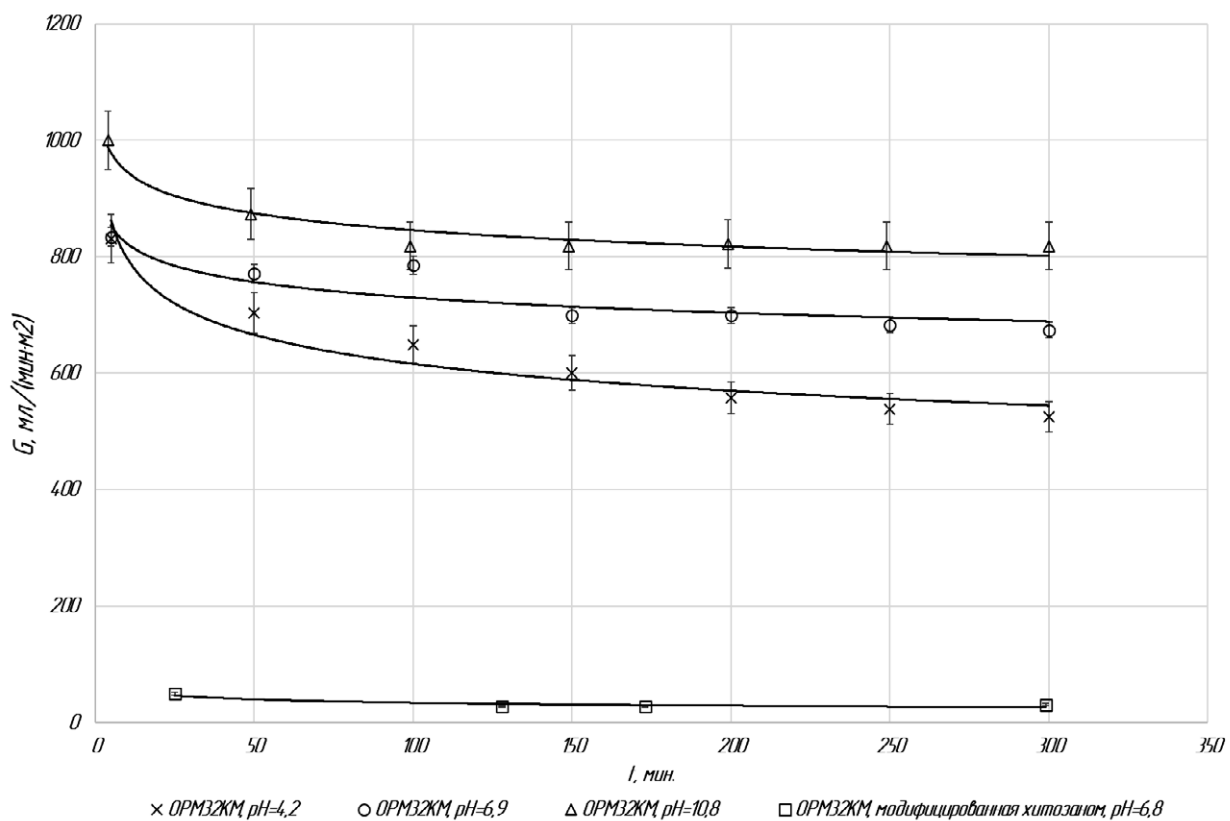


Рис. 5. Зависимости изменения проницаемости (G) мембраны ORM32KM от времени (t)

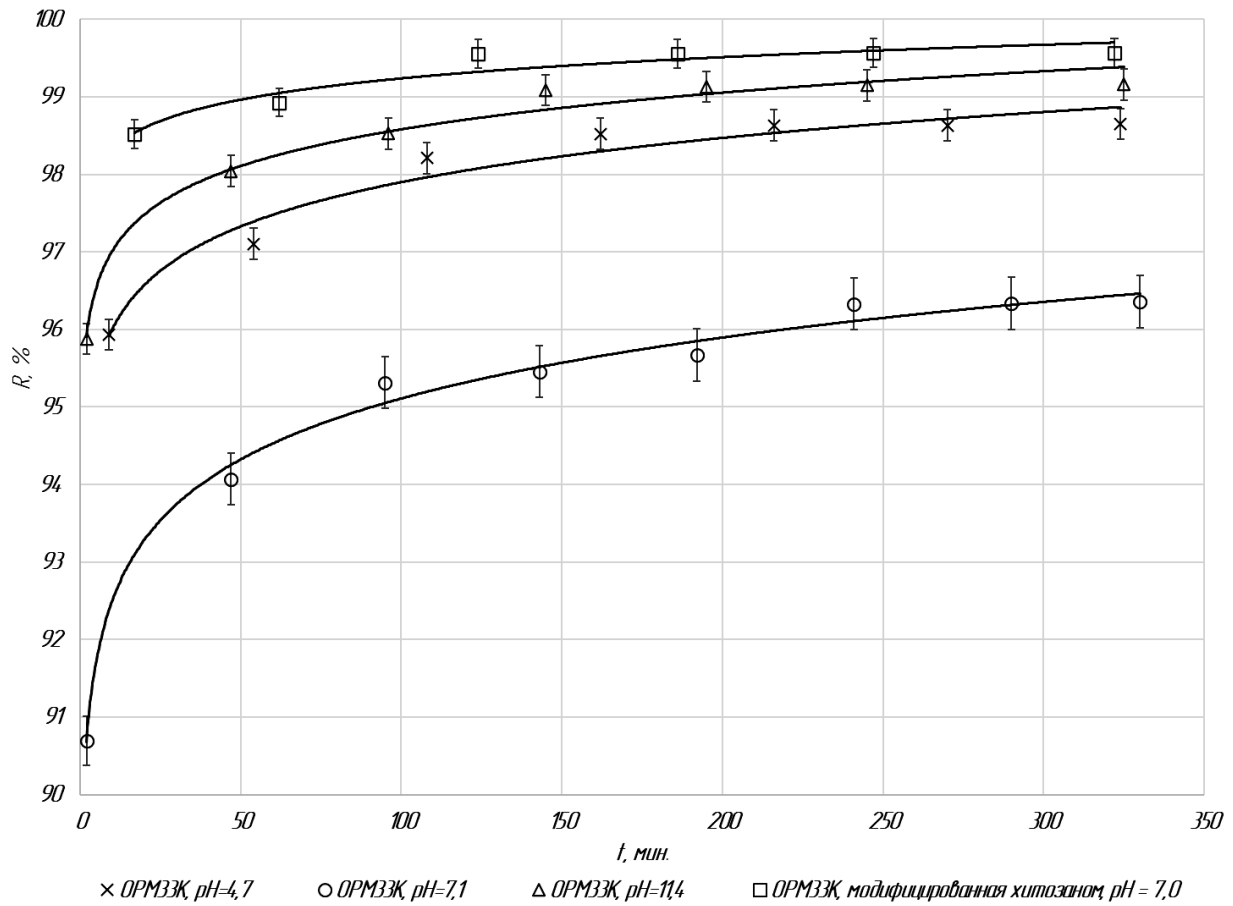


Рис. 6. Зависимости селективности (R) мембраны ORM33K от времени (t) при различных pH

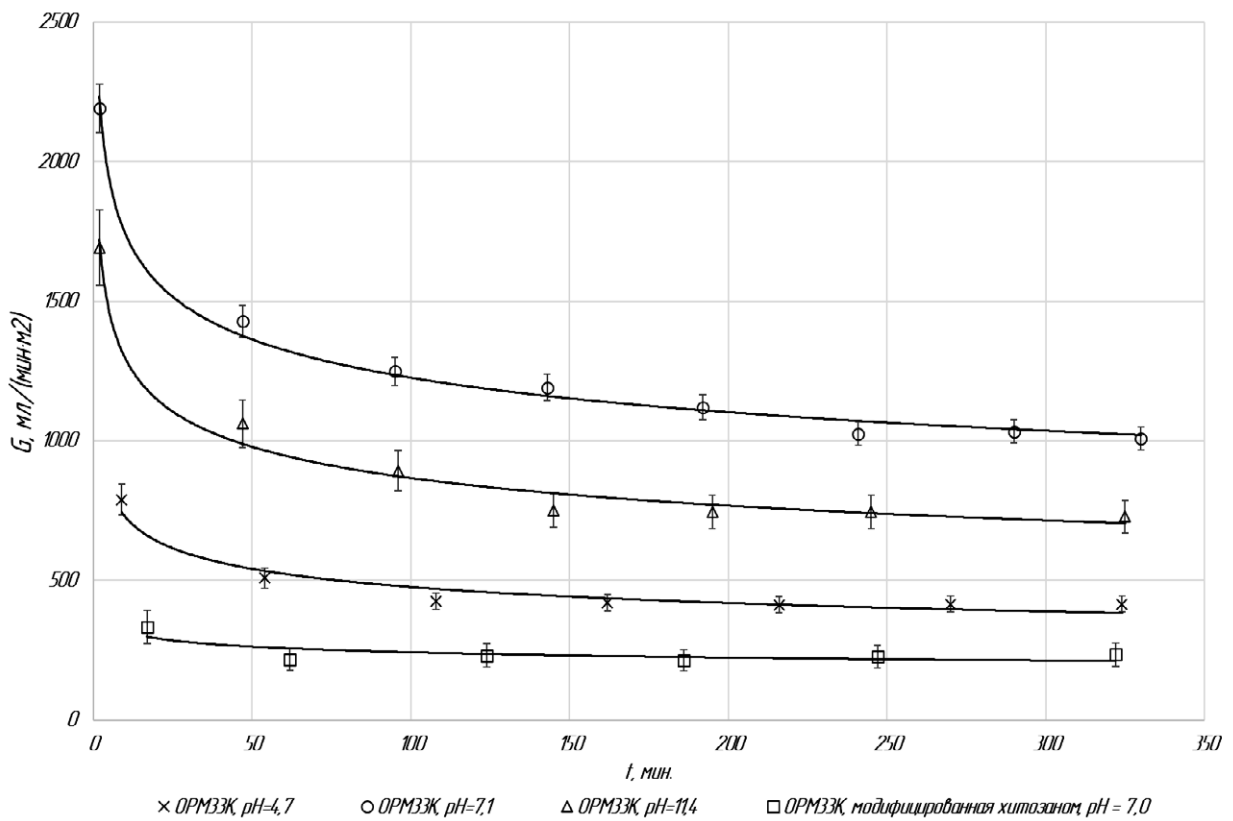


Рис. 7. Зависимости изменения проницаемости (G) мембраны ORM33K от времени (t).

ОРМ33К обеспечивает селективность до 99,6%. При этом наблюдается общая тенденция к снижению проницаемости после модификации: для мембраны ОРМ31К проницаемость уменьшилась с 575 до 140 мл/(мин•м²), для ОРМ32КМ произошло значительное падение с 820 до 30 мл/(мин•м²), а для ОРМ33К показатель снизился с 415–1010 до 230 мл/(мин•м²). Такое снижение производительности может быть связано с уменьшением

количества пор в результате формирования модифицирующего слоя хитозана на поверхности мембран. Вместе с тем, модификация приводит к значительному повышению селективности процесса мембранного разделения. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования модифицированных хитозаном полиамидных мембран марки ОРМ для очистки сточных вод от соединений хрома (VI).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абдуллин И. Ш., Ибрагимов Р. Г., Парошин В. В., Зайцева О. В. Модификация композиционных мембран // Вестник Казанского технологического университета. Казань. Т. 16. 2013. С. 11–16.
2. Кравец Л. И., Алтынов В. А., Ярмоленко М. А. [и др.] Осаждение на поверхности трековых мембран гидрофобных полимерных покрытий из активной газовой фазы // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 2. С. 151–162.
3. Дряхлов В. О., Шайхиев И. Г., Галиханов М. Ф., Свергузова С. В. Модификация полимерных мембран коронным разрядом // Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т.10. № 3. С.205–214.
4. Севостьянов М. А., Насакина Е. О., Баикин А. С. [и др.] Кинетика высвобождения в водных растворах антибиотика линкомицина из биodeградируемых биополимерных мембран медицинского применения на основе хитозана высокой плотности // Успехи современного естествознания. 2016. № 12–2. С. 286–291.
5. Шайхиев И. Г., Свергузова С. В., Ушакова Н. А. [и др.] Хитин и хитозан из личинок *Hermetia illucens*: получение, свойства и перспективы использования // Экономика строительства и природопользования. 2022. № 3(84). С. 138–148.
6. Лебедева О. А., Седелкин В. М., Потехина Л. Н. Технология получения и характеристики хитозановых нанофильтрационных мембран // Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология. 2022. Т. 65. № 1. С. 58–65.
7. Гребень В. П., Родзик И. Г., Колзунова Л. Г. Влияние модификации сульфокатионитовой мембраны сшитым хитозаном на избирательность переноса ионов магния и кальция относительно ионов натрия // Журнал прикладной химии. 2011. Т. 84. Вып. 3. С. 483–487.
8. Саванина Я. В. Хитиновые материалы: получение; очистка сточных вод // ИТНОУ: Информационные технологии в науке, образовании и управлении. 2020. № 2(16). С. 41–46.
9. Тарановская Е. А., Собгайда Н. А., Алферов И. Н., Морев П. В. Очистка сточных вод с применением хитозана Вестник Оренбургского государственного университета 2015. № 10(185). С. 322–325.
10. Шулевич Ю. В., Дрябина С. С., Духанина Е. Г., Быков Д. С., Малышева Ж. Н., Новаков И. А. Использование полимер-коллоидных композиций на основе хитозана для очистки сточных вод от веществ белок-липидной природы // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2024. №12 (235). С. 66–72.
11. Ahmed A. и др. High-throughput Fabrication of Chitosan/Poly (ethylene oxide) Nanofibers by Modified Free Surface Electrospinning // Fibers Polym. 2020. Т. 21. №. 9. Р. 1945–1955.
12. Виноградов И. И., Петрик Л., Серпионов Г. В., Нечаев А. Н. Композитная мембрана на основе трековой мембраны и нанокорки хитозана // Мембраны и мембранные технологии. 2021. Т. 11. № 6. С. 447–459.

13. Виноградов И. И., Нечаев А. Н., Арно Россоу Композитные мембраны на основе трековой мембраны и нано-каркасов хитозана // Наука России: цели и задачи. 2021. С. 106–109.

DOI: 10.25558/VOSTNII.2026.80.48.007

UDC 66.067.8.081.3

© I. O. Krasilnikov, V. A. Somin, 2026

I. O. KRASILNIKOV

Lecturer at the UNESCO International department of «Engineering Ecology»
Polzunov Altai State Technical University, Barnaul
e-mail: voroninna00@gmail.com

V. A. SOMIN

Doctor of Technical Sciences, Associate Professor,
Head of the UNESCO International department of Engineering Ecology,
Polzunov Altai State Technical University, Barnaul
e-mail: vladimir_somin@mail.ru

WATER PURIFICATION FROM CHROMIUM (VI) COMPOUNDS USING POLYMER MEMBRANES

The article presents the results of a study on the effectiveness of water purification from hexavalent chromium using domestically produced ORM brand membranes modified with chitosan.

The initial membrane materials were characterized by a high level of selectivity in water purification from chromium compounds. The ORM31K membrane demonstrated selectivity in the range of 97,5–99,2% (depending on the pH of the medium); after modification with chitosan, the indicator increased from 97,5% to 98,4%. The ORM32KM membrane achieved maximum selectivity of 99,7%, while the modified version showed a maximum result of 99,9%. The ORM33K membrane provided selectivity at the level of up to 99,6%, and as a result of modification, the selectivity remained at 99,6%. During modification, there is a general tendency towards a decrease in permeability indicators: for ORM31K — from 575 to 140 ml/(min•m²), for ORM32KM — a significant decrease from 820 to 30 ml/(min•m²), for ORM33K — a decrease from 415–1010 to 230 ml/(min•m²). Such a decrease in performance is due to the formation of a modifying chitosan layer on the membrane surface, which leads to a decrease in the number of pores. Modification provides a significant improvement in the selective characteristics of the membrane separation process. The results of the study confirm the promising use of chitosan-modified ORM brand polyamide membranes in processes of wastewater purification from chromium (VI) compounds.

Keywords MEMBRANES, CHROMIUM, CHITOSAN, WASTEWATER, MODIFICATION, SELECTIVITY, PERMEABILITY.

REFERENCES

1. Abdullin I. Sh., Ibragimov R. G., Paroshin V. V., Zaitseva O. V. Modification of Composite Membranes // Bulletin of Kazan Technological University. Kazan. Vol. 16. 2013. P. 11–16. [In Russ.].
2. Kravets L. I., Altynov V. A., Yarmolenko M. A. [et al.] Deposition of Hydrophobic Polymer Coatings on the Surface of Track Membranes from the Active Gas Phase // Membranes and Membrane Technologies. 2022. Vol. 12. No. 2. P. 151–162. [In Russ.].
3. Dryakhlov V. O., Shaikhiev I. G., Galikhanov M. F., Sverguzova S. V. Modification of Polymer Membranes by Corona Discharge // Membranes and Membrane Technologies. 2020. Vol. 10. No. 3. P. 205–214. [In Russ.].

4. Sevostyanov M. A., Nasakina E. O., Baiikin A. S. [et al.] Kinetics of Release of the Antibiotic Lincomycin from Biodegradable Biopolymer Membranes of Medical Application Based on High-Density Chitosan in Aqueous Solutions // *Advances in Modern Natural Sciences*. 2016. No. 12–2. P. 286–291. [In Russ.].
5. Shaikhiev I. G., Sverguzova S. V., Ushakova N. A. [et al.] Chitin and chitosan from *Hermetia illucens* larvae: production, properties, and prospects for use // *Economics of Construction and Environmental Management*. 2022. No. 3(84). P. 138–148. [In Russ.].
6. Lebedeva O. A., Sedelkin V. M., Potekhina L. N. Technology of Production and Characteristics of Chitosan Nanofiltration Membranes // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy. Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*. 2022. Vol. 65. No. 1. P. 58–65. [In Russ.].
7. Greben V. P., Rodzik I. G., Kolzunova L. G. Influence of modification of the sulfocationite membrane with cross-linked chitosan on the selectivity of the transfer of magnesium and calcium ions relative to sodium ions // *Journal of Applied Chemistry*. 2011. Vol. 84. No. 3. P. 483–487. [In Russ.].
8. Savanina Ya. V. Chitin materials: production; wastewater treatment // *ITN: Information Technologies in Science, Education, and Management*. 2020. No. 2(16). P. 41–46. [In Russ.].
9. Taranovskaya E. A., Sobgayda N. A., Alferov I. N., Morev P. V. Wastewater Treatment Using Chitosan. *Vestnik Orenburgskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2015. No. 10(185). P. 322–325. [In Russ.].
10. Shulevich Yu. V., Dryabina S. S., Dukhanina E. G., Bykov D. S., Malysheva Zh. N., Novakov I. A. Use of Polymer-Colloidal Compositions Based on Chitosan for Purification of Wastewater from Substances of Protein-Lipid Nature // *Izvestiya of Volgograd State Technical University*. 2024. No. 12 (235). P. 66–72. [In Russ.].
11. Ahmed A. и др. High-throughput Fabrication of Chitosan/Poly (ethylene oxide) Nanofibers by Modified Free Surface Electrospinning // *Fibers Polym.* 2020. T. 21. No. 9. P. 1945–1955.
12. Vinogradov I. I., Petrik L., Serpionov G. V., Nechaev A. N. Composite Membrane Based on Track Membrane and Chitosan Nanoscaffold // *Membranes and Membrane Technologies*. 2021. Vol. 11. No. 6. P. 447–459. [In Russ.].
13. Vinogradov I. I., Nechaev A. N., Arno Rossou Composite membranes based on track membrane and chitosan nano-scaffolds // *Science of Russia: goals and objectives*. 2021. P. 106–109. [In Russ.].