

УДК 628.3:66.067.124

**Т.Ю. Дульнева, Д.Д. Кучерук,
В.З. Швиденко, Г.Н. Титорук, В.В. Гончарук**

ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ КРАСИТЕЛЯ БРИЛЛИАНТОВОГО ЗЕЛЕННОГО КЕРАМИЧЕСКИМИ МИКРОФИЛЬТРАЦИОН- НЫМИ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ МЕМБРАНАМИ

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, г.Киев
t_dulneva@ukr.net

Показана высокая эффективность очистки воды от катионного красителя бриллиантового зеленого отечественными керамическими микрофльтрационными трубчатыми мембранами, модифицированными глинистым минералом. Наиболее высокий коэффициент задерживания (99,9%) красителя в воде такой мембраной наблюдался при очистке воды с исходной концентрацией бриллиантового зеленого до 30,0 мг/дм³ под действием рабочего давления 0,5 МПа. Удельная производительность мембраны при этом составляла 0,07 м³/(м²·ч).

Ключевые слова: бриллиантовый зеленый, динамическая мембрана, керамическая мембрана, микрофльтрация, модифицирование.

Введение. Одной из актуальных экологических проблем является очистка сточных вод фармацевтических предприятий от катионных красителей, в частности бриллиантового зеленого, который вследствие своей растворимости в значительном количестве содержится в таких водах.

В настоящее время для очистки сточных вод от красителей широко используют метод ультрафльтрации на основе полимерных мембран [1 – 4]. В работе [1] показано, что ультрафльтрационные ацетилцеллюлозные мембраны проявляют высокую задерживающую способность к анионным красителям, обусловленную электростатическим отталкиванием одноименно заряженных органических анионов красителей и мембран.

© Т.Ю. Дульнева, Д.Д. Кучерук, В.З. Швиденко, Г.Н. Титорук, В.В. Гончарук, 2014

Для эффективной очистки воды от красителей значительный интерес представляют керамические мембраны, которые по сравнению с полимерными имеют ряд преимуществ: термическую, химическую и биологическую стойкость, механическую прочность, возможность их регенерации обратным потоком фильтрата или воздуха, что позволяет их использовать в течение многих лет [5]. Однако керамические мембраны, как и полимерные, практически не задерживают катионные красители, что можно объяснить их адсорбционным взаимодействием и быстрым проскоком красителя сквозь мембрану.

Известно [6], что глинистые минералы проявляют высокую адсорбционную способность к катионным красителям. Такой процесс широко применяют на практике для очистки воды от небольших количеств красителей [7]. В связи с этим представляется целесообразным модифицировать керамические мембраны глинистыми минералами для очистки воды от катионных красителей, в частности бриллиантового зеленого.

Следует отметить, что ультрафильтрационные керамические мембраны (как немодифицированные, так и модифицированные глинистыми минералами) практически не задерживают бриллиантовый зеленый. Очевидно, это связано с небольшим размером молекул последнего, а также их меньшей склонностью к образованию ассоциатов, чем у других катионных красителей. Кроме того, ультрафильтрационная мембрана имеет малый диаметр пор (т.е. является тонкопористой), поэтому модифицирующий слой на поверхности мембраны, сформированный из глинистых минералов, вследствие влияния гидродинамического потока может разрушаться.

Цель данной работы – исследование эффективности очистки воды от бриллиантового зеленого тангенциальной микрофильтрацией с помощью отечественных трубчатых керамических мембран, модифицированных глинистым минералом.

Методика эксперимента. Очистку модельных растворов от бриллиантового зеленого проводили на лабораторной баромембранной установке, которая работала в проточно-рециркуляционном режиме. Установка состояла из емкости для исходного раствора, насоса, цилиндрической ячейки из органического стекла, в которой размещена микрофильтрационная трубчатая керамическая мембрана, манометра, регулировочных вентилях и водопроводных полимерных трубок.

Исходные растворы подавали под давлением снаружи трубки в один конец корпуса ячейки, а выводили – из противоположного его конца, используя рециркуляционный режим. Очищаемая вода, протекая вдоль наружной поверхности трубчатой мембраны, фильтровалась внутрь трубки и выводилась из нее с торцевой стороны фильтра.

В опытах применяли микрофильтрационные трубчатые керамические мембраны №1 и №2, отличающиеся диаметром пор. Наружный и внутренний диаметры обеих мембран составляли соответственно 12,0 и 6,0 мм, рабочая внешняя поверхность – $3,04 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$.

Очистке подвергали модельные растворы с концентрацией бриллиантового зеленого 10,0 – 50,0 мг/дм³. Анализ растворов на содержание в них красителя осуществляли с помощью фотоэлектрокалориметра КФК-2МП.

По экспериментальным данным были определены разделительные характеристики мембран: коэффициент задерживания R (%) красителя и удельная производительность J_v (м³/(м²·ч) мембраны [1]. После каждого эксперимента мембраны промывали обратным потоком дистиллированной воды [8].

Проведенные исследования позволили установить, что мембраны №1 и №2 практически не задерживали данный краситель. Поэтому такие мембраны предварительно модифицировали глинистым минералом. В результате на поверхности керамических трубок были сформированы динамические мембраны из глинистого минерала, которые имели меньший средний диаметр пор, чем исходные керамические мембраны.

Модифицированные мембраны №1 и №2 использовали для очистки растворов красителя под действием рабочего давления 0,1 – 0,5 МПа в течение 8 ч.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлены зависимости коэффициента задерживания R красителя и удельной производительности J_v мембраны №1, модифицированной глинистым минералом (кривые 1, 2), от величины рабочего давления. Показано (кривая 1), что с ростом рабочего давления от 0,1 до 0,5 МПа, при концентрации исходного раствора бриллиантового зеленого 10,0 мг/дм³, значение R красителя снижалось с 99,9 до 64,0 %, а J_v мембраны повышалось от 0,039 до 0,41 м³/(м²·ч) (кривая 2). По-видимому, такие зависимости обусловлены разрушением модифицирующего слоя мембраны с повышением давления в результате продавливания модификатора сквозь крупные поры.

Учитывая разрушающее действие давления на модифицирующий слой крупнопористой мембраны №1, все дальнейшие исследования проводили на модифицированной мембране №2 с меньшим диаметром пор.

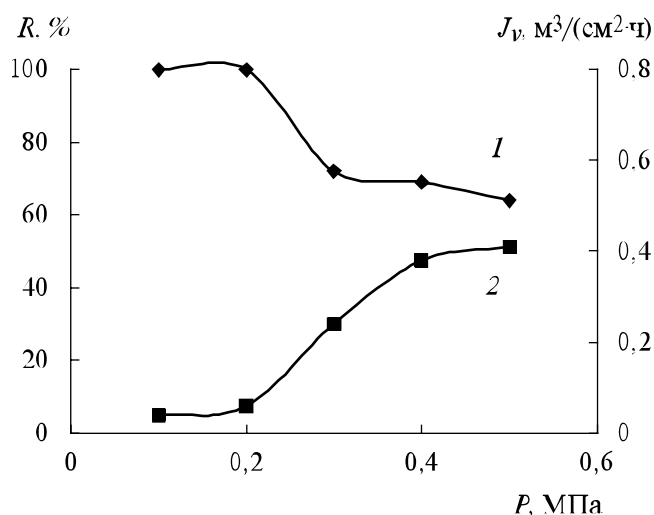


Рис. 1. Зависимость коэффициента задерживания R красителя (1) и удельной производительности J_v микрофльтрационной керамической мембраны №1 (2) от рабочего давления P .

Установлено (рис. 2, кривая 1), что с увеличением продолжительности фильтрации при рабочем давлении 0,5 МПа и концентрации красителя в исходном растворе 30,0 мг/дм³ коэффициент задерживания красителя мембраной №2, модифицированной глинистым минералом, достигал максимального значения (99,9 %).

Высокую задерживающую способность мембраны (с получением практически обесцвеченного фильтрата) можно объяснить адсорбционным взаимодействием красителя с модифицирующим слоем и последующим образованием на нем дополнительного селективного барьера в виде динамической мембраны из ассоциатов красителя. Это подтверждается и тем, что значение J_v мембраны снижалось, а затем приобретало практически постоянные значения, т.е. процесс выходил на стационарный гидродинамический режим (см. рис.2, кривая 2). Также визуально установлено, что мембрана, извлеченная из ячейки после проведения очистки, имела четкий гелеобразный слой динамической мембраны из ассоциатов красителя на поверхности модифицирующего слоя.

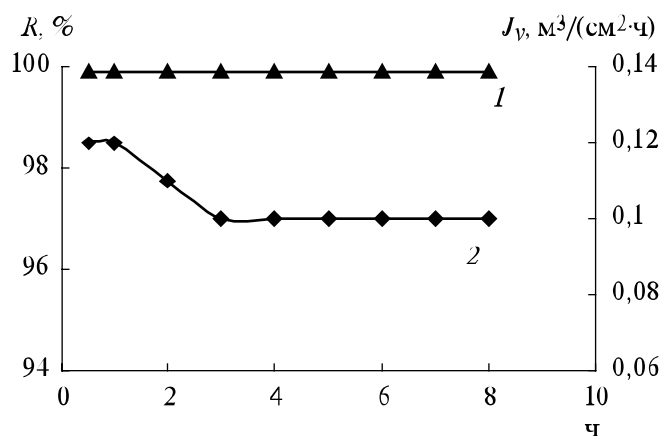


Рис. 2. Зависимость коэффициента задерживания красителя (1) и удельной производительности микрофльтрационной керамической мембраны №2 (2) от продолжительности фильтрования раствора бриллиантового зеленого (30,0 мг/дм³).

Как видно из рис. 3, кривая 1, с повышением рабочего давления от 0,2 до 0,8 МПа, при концентрации исходного раствора бриллиантового зеленого 30,0 мг/дм³, значение R красителя мембраной, модифицированной глинистым минералом, снижалось с 99,9 до 99,2 %, что связано с продавливанием красителя сквозь мембрану. При этом наблюдалось практически линейное увеличение J_v мембраны (см. рис. 3, кривая 2), что можно объяснить повышением движущей силы процесса. Исходя из полученных данных, экспериментально было принято рабочее давление 0,5 МПа.

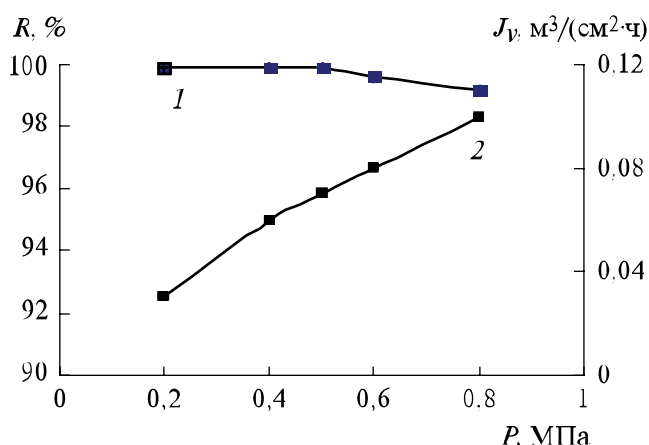


Рис. 3. Влияние величины рабочего давления на коэффициент задерживания красителя (1) и удельную производительность мембраны №2 (2).

На рис. 4, кривая 1 показано, что с ростом концентрации бриллиантового зеленого в исходном растворе до 30 мг/дм^3 , при его фильтровании под давлением $0,5 \text{ МПа}$ сквозь мембрану №2, модифицированную глинистым минералом, значение R красителя достигало $99,9 - 99,7 \%$. Такое высокое значение можно объяснить, как было отмечено ранее, его адсорбционным взаимодействием с модифицирующим слоем и последующим образованием селективного барьера в виде динамической мембраны из ассоциатов красителя. При этом резкое снижение J_v мембраны (см. рис. 4, кривая 2) вызвано повышением гидродинамического сопротивления в результате увеличения толщины последней.

Дальнейшее повышение концентрации красителя в исходном растворе до 50 мг/дм^3 приводило к снижению R красителя (см. рис. 4, кривая 1), что обусловлено влиянием концентрационной поляризации динамической мембраны из ассоциатов красителя (т.е. повышением концентрации красителя у поверхности мембраны). При этом J_v мембраны изменялась незначительно (кривая 2), что свидетельствовало об установлении стационарных гидродинамических условий очистки раствора от красителя.

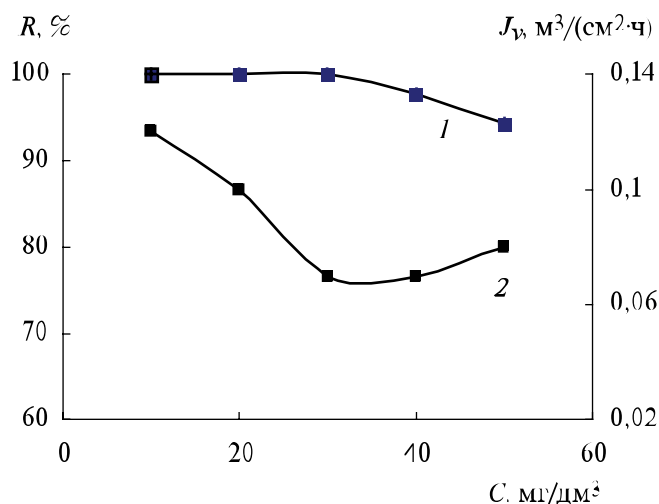


Рис.4. Зависимость коэффициента задерживания красителя (1) и удельной производительности мембраны №2 (2) от концентрации бриллиантового зеленого.

Выводы. Таким образом, установлена высокая эффективность очистки воды от катионного красителя бриллиантового зеленого оте-

чественными керамическими микрофльтрационными трубчатыми мембранами, модифицированными глинистым минералом. Наибольшее значение коэффициента задерживания красителя (99,9 %) такая мембрана проявляла при очистке воды с исходной концентрацией бриллиантового зеленого до 30,0 мг/дм³ под действием рабочего давления 0,5 МПа. В этих условиях удельная производительность мембраны составляла 0,07 м³/(м²·ч).

Резюме. Показана висока ефективність очищення води від катіонного барвника брильянтового зеленого вітчизняними керамічними мікрофільтраційними трубчастими мембранами, модифікованими глинистим мінералом. Найбільший коефіцієнт затримки (99,9 %) барвника така мембрана проявляла при очищенні води з вихідною концентрацією брильянтового зеленого до 30,0 мг/дм³ під дією робочого тиску 0,5 МПа. За цих умов питома продуктивність мембрани становила 0,07 м³/(м²·год).

*T.Yu. Dulneva, D.D. Kucheruk,
V.Z. Shvidenko, G.N. Titoruk, V.V. Goncharuk*

WATER PURIFICATION FROM DYE DIAMOND GREEN BY THE CERAMIC MICROFILTRATIONS MEMBRANES

Summary

The high efficiency of water purification is shown from cationic dye diamond green by the home ceramic microfiltrations tubular membranes modified by argillitic mineral. The most coefficient of delay of 99,9 % dye such membrane showed at water purification with an initial concentration diamond green of 30,0 mg/dm³ under the influence of the operating pressure of 0,5 MPa. Thus the specific productivity of membrane made 0,07 m³/(m²·h).

Список использованной литературы

- [1] *Брык М.Т., Цатюк Е.А.* Ультрафильтрация. – К.: Наук. думка, 1989. – 228 с.

- [2] *Koyuncu I., Topasik D.* // J. Environ. Sci. and Health. – 2004. – 39, N 4. – P. 1055–1068.
- [3] *Haghi A.K.* // Rev. Roum. Chim. – 2004. – 49, N7. – P. 657–660.
- [4] *Shkavro Z.N., Kochkodan V.M., Ognyanova R., Budinova T., Goncharuk V.V.* // J. Water Chem. and Technol. – 2010. – 32, N2. – P. 183–192.
- [5] *Брик М.Т.* *Энциклопедія мембран: В 2 т.* – К.: Вид. Дім "Києво-Могилян. акад.", 2005 – 2006. – Т. 1. – 658 с.
- [6] *Сартбаев М. К.* *Биосорбционная очистка стоков глинами с получением стройматериалов – основа экологической безопасности водоемов и ресурсосбережения.* – Бишкек: ЭкоНИВЦ Госкомприроды, 1991. – 622 с.
- [7] *Guiza S., Chlendi M., Bagame M.* // Ann. Chim. Sci. Mater. – 2004. – 29, N2. – P. 115–127.
- [8] *Брок Т.* *Мембранная фильтрация / Пер. с англ.* – М.: Мир, 1987. – 464 с.

Поступила в редакцию 03.05.2013 г.