

Т. Чидамбарам, М. Ноэль

ВЛИЯНИЕ ЗАРЯДА МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЯ НА ВОССТАНОВЛЕНИЕ КОНЦЕНТРИРОВАННОГО СОЛЯНОГО РАСТВОРА ИЗ СТОЧНЫХ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ КРАСИТЕЛИ, НАНОФИЛЬТРАЦИЕЙ

Научно-исследовательская лаборатория воды,
Институт воды, Университет Каруния, г. Тамил Наду, Индия
yem.noel@karunya.edu

Исследовано восстановление концентрированного соляного раствора из сточных вод красильной ванны для его повторного использования в текстильной промышленности. Выявлено структурное и электростатическое влияние молекул красителя на задерживание красителя и восстановление концентрированного соляного раствора методом наночистки. Используются красители, содержащие сульфированные и карбоксилатные функциональные группы с различными зарядом и молекулярной массой. Полученные экспериментальные данные интерпретируются на основе электростатических взаимодействий между заряженными молекулами красителя и зарядом мембраны.

Ключевые слова: влияние pH и концентрации, наночистка, сточные воды, содержащие красители, электростатическое взаимодействие.

Введение. Красильная отрасль текстильной промышленности является одной из наиболее загрязняющих как в отношении объема, так и в отношении состава сточных вод [1]. Наночистка (НФ) является одним из эффективных методов восстановления солей и воды из жидких текстильных отходов [2, 3].

Разделение растворенных компонентов при очистке сточных вод наночисткой зависит от множества параметров: стерического фактора [4] и зарядовых эффектов [5, 6], значений pH [7], давления, скорости поперечного потока [8], химической природы поверхности мембран [9], концентрации красителя и соли [10], типа солей [11]. В [12] показана роль вспомогательных химикатов, таких, как NaCl и Na₂SO₄, на задерживание соли из сточных вод красильной ванны с реактивными красителями. Некоторые модифицированные мембраны устойчивы к загрязняющим веществам [13 – 15].

© Т. Чидамбарам, М. Ноэль, 2015

При очистке сточных вод в текстильной промышленности в [16] были использованы мембраны NF-200 и NF-270 ("Dow filmtec"). В последнее время появился ряд публикаций, посвященных электростатическому влиянию на процесс НФ катионных и анионных ПАВ [17], фенольных соединений [18], аминов [19] и молекул антибиотиков [20]. Однако сведений о влиянии молекул красителя в присутствии неорганических солей на процессы электростатических эффектов в литературе не обнаружено.

Цель данной работы – определение условий, которые обеспечивают высокую степень задерживания красителя и производительность мембраны при восстановлении концентрированного соляного раствора из сточных вод.

Методика эксперимента. Использовали нанофильтрационную мембрану NF 270 компании "Dow filmtec" с полиамидным поверхностным слоем, наносимым на основу из полисульфона/полиэстера. Эта мембрана имеет изоэлектрическую точку при pH 3,3 [21].

Исследованы молекулы красителя компании "Loba chemicals" в количестве 50 – 400 ppm в присутствии NaCl ("Merck") в количестве 2000 и 5000 ppm. Краситель растворяли в бидистиллированной воде. Молекулярные структуры, растворимость в воде и значения максимальной длины волны $\lambda_{\text{макс}}$ красителей представлены в таблице.

Блок-схема экспериментальной установки, содержащей ячейку с перемешиванием (STERLITECH-HP4750), показана на рис. 1. Мембрана имела эффективную площадь ($14,6 \times 10^{-4} \text{ м}^2$). Ячейка подключена к баллону с азотом через регулятор. Эксперименты проводили при рабочем давлении 1 МПа и температуре $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение двух часов. Остаточную концентрацию красителя определяли каждые 30 мин с помощью спектрофотометра JOSCO V-670.

Скорость потока пермеата (производительность) J , $\text{дм}^3 \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{м}^2$ определяли по формуле

$$J = Q / (A \cdot t),$$

где Q – объем пермеата, дм^3 , A – эффективная площадь мембраны, м^2 ; t – период времени, ч.

Степень задерживания NaCl и красителя (селективность) R , % рассчитывали по уравнению

$$R = (1 - C_p / C_f) \cdot 100,$$

где C_p и C_f – концентрации NaCl и красителя соответственно в пермеате и исходных пробах. Поверхность мембраны до и после НФ-разделения оценивали по результатам микроскопического исследования с использованием растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6390 SEM. Данные по растворимости для молекул всех четырех красителей в присутствии NaCl (2000 ppm) определяли традиционным методом.

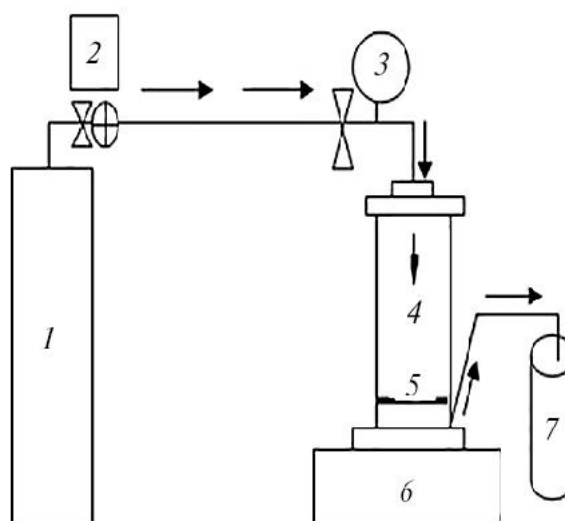


Рис. 1. Блок-схема установки тупикового мембранного разделения: 1 – баллон с азотом; 2 – регулятор; 3 – манометр; 4 – ячейка с перемешиванием сточных вод; 5 – мембрана; 6 – магнитная мешалка; 7 – сборная емкость для пермеата.

Результаты и их обсуждение. Электростатическое взаимодействие. Влияние электростатического взаимодействия на процесс разделения НФ-мембраны было изучено для двух противоположно заряженных молекул красителей эванс голубого (ЕВ) и азура А (АЗ) при концентрации 50 ppm, растворенных в воде, содержащей хлорид натрия в количестве 2000 ppm. Влияние заряда мембраны было изучено при трех значениях рН: 3, 6,5 – 7,5; 10. Значения рН раствора, содержащего хлорид натрия и молекулу красителя, устанавливали равными 3 и 10 путем добавления соответственно 0,1 М растворов HCl и NaOH.

Характеристики молекул красителей

| Красители | Молекулярная формула / молекулярная масса (г/моль) | Раствори- мость (г/дм ³) | Абсорб- ция (λ _{max}) | Молекулярная структура |
|----------------------|--|--|---------------------------------------|------------------------|
| ЕВ | $C_{34}H_{24}N_6Na_4O_{14}S_4$ 960,81 | 165 | 606 – 611 | |
| AZ | $C_{14}H_{14}N_3SCl$ 291,80 | 10 | 625 – 632 | |
| Амидо- черный 10В | $C_{22}H_{14}N_6Na_2O_9S_2$ /616,49 | 10 | 618 – 624 | |
| Эозин желтый | $C_{20}H_6Br_4Na_2O_5$ /691,88 | 280 | 515–518 | |

На рис. 2, а показана производительность мембраны в присутствии красителей EB и AZ и для всех трех значений pH. В связи с тем, что сульфонат в составе красителя EB сольватируется в воде как отрицательно заряженная молекула при всех значениях pH, то J мембраны существенно не изменяется при изменении значения pH раствора. В то же время краситель AZ имеет положительный заряд (см. таблицу). Следовательно, эта молекула склонна к тому, чтобы адсорбироваться на поверхности мембраны по мере того как отрицательный заряд мембраны увеличивается с возрастанием pH. Адсорбирующее действие указанной молекулы ведет к снижению J мембраны при возрастании pH (см. рис. 2, а).

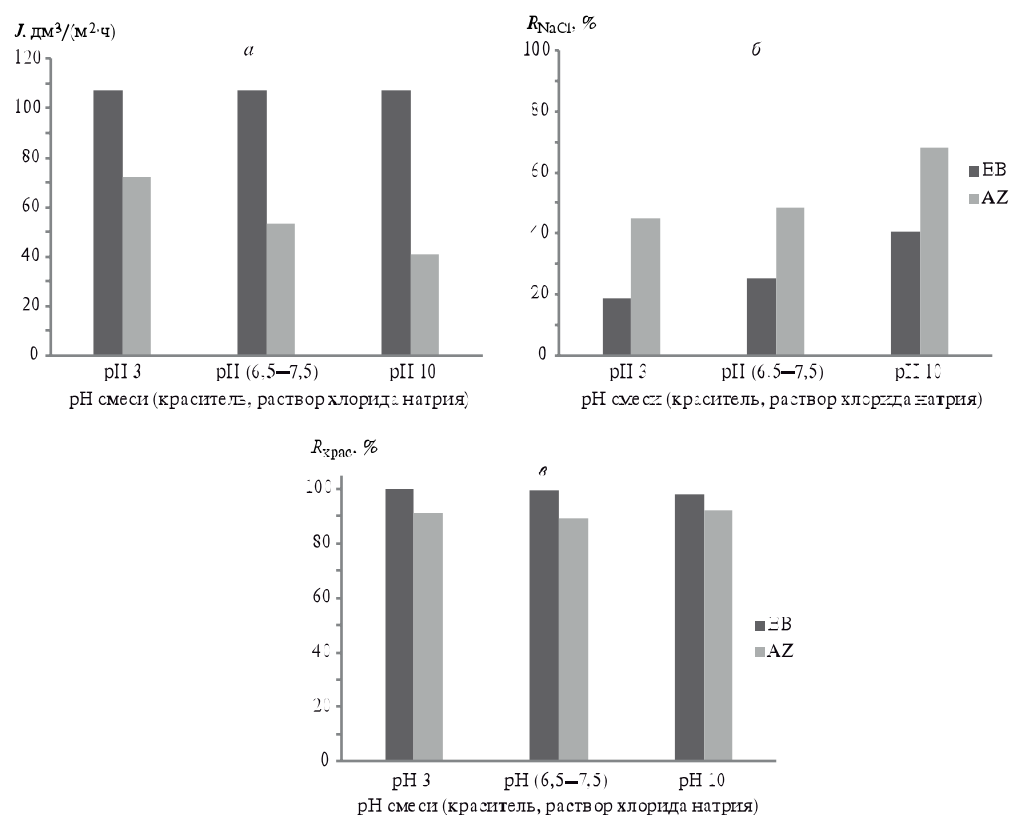


Рис. 2. Влияние pH на производительность мембраны NF 270 (а); селективность по соли (б); селективность по красителю (в) при нанофильтрации растворов, содержащих красители эванс голубой, азур А и раствор хлорида натрия.

Степень задерживания хлорида натрия при нанофильтрации, как видно из рис. 2, б, повышается с ростом pH. В основном это обусловлено доннановским эффектом мембранного исключения [18].

Краситель AZ, который имеет повышенную концентрацию на поверхности мембраны, вследствие адсорбции, а также концентрационной поляризации частично не задерживается мембраной. Установлено, что $R_{\text{крас}}$ AZ составляет 92 – 96%. Для красителя EB, который не проявляет адсорбционных эффектов, получено более высокое значение $R_{\text{крас}} - >99\%$ (см. рис. 2, в).

Влияние концентрации молекул красителей и хлорида натрия. Для оценки влияния концентрации красителя на процесс НФ были выбраны красители, содержащие группу сильной сульфоновой кислоты и группу слабой карбоновой кислоты (соответственно краситель амидо-черный 10В и желтый эозин). Концентрация красителя изменялась в интервале от 50 до 400 ppm. Определяли J мембраны, степень задерживания соли и степень задерживания красителя в отсутствие и при наличии хлорида натрия в количестве 2000 и 5000 ppm. Значения рН этих растворов находились в диапазоне 6,5 – 7,5.

Как показано на рис. 3, а, б, производительность мембраны для растворов с красителем в отсутствие хлорида натрия была всегда выше, чем при его наличии. Эта тенденция соответствует общему тренду снижения потока с понижением концентрации неорганических солей в отсутствие молекул красителей, что обусловлено ростом концентрации неорганических ионов вблизи поверхности мембраны при НФ [22]. Добавление 50 ppm красителя (амидо-черный 10В) к растворам неорганических солей существенно снижает J мембраны как в отсутствие, так и при наличии NaCl. Дальнейшее повышение концентрации красителя до 400 ppm не приводит к снижению J (см. рис. 3, б). Вероятно, концентрационная поляризация, обусловленная неорганическими солями, в большей степени влияет на снижение J мембраны, чем на рост концентрации красителя. Подобная тенденция также отмечена при НФ красителя желтого эозина в идентичных условиях эксперимента (см. рис. 3, а, б).

Влияние концентрации NaCl и красителей амидо-черного 10В и желтого эозина на степень задерживания соли показано на рис. 3, в, г. Повышение концентрации соли приводит к снижению селективности по соли. Однако с ростом концентрации красителя селективность несколько увеличивается, при этом тип красителя не оказывает существенного влияния на последнюю (см. рис. 3, в, г).

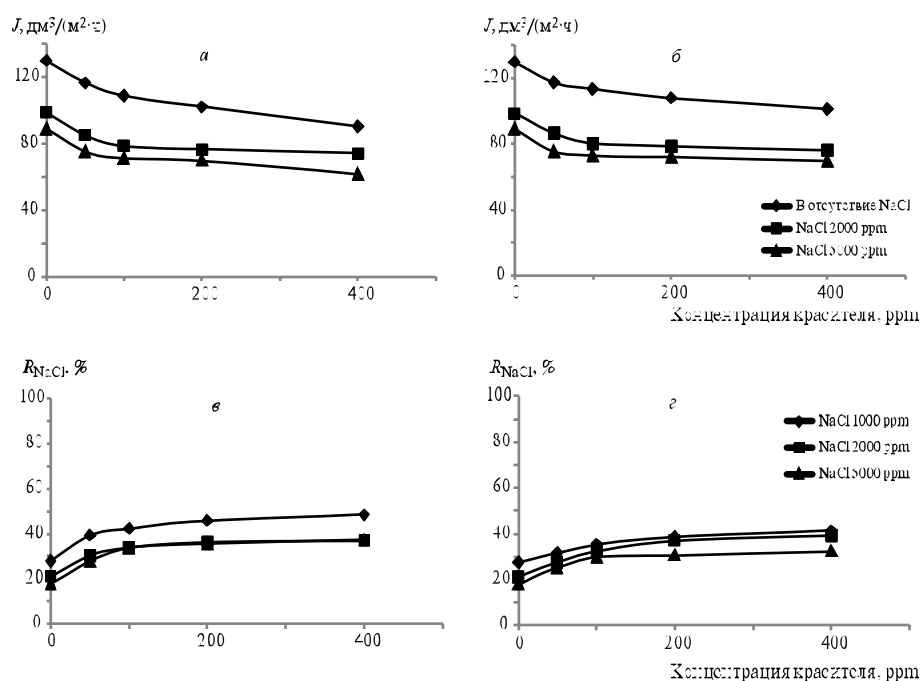


Рис. 3. Влияние концентрации красителя и соли на производительность (а, б) и селективность по соли (в, г) мембраны NF 270 при нанофильтрации растворов, содержащих красители амидо-черный 10В (а), желтый эозин (б) и раствор хлорида натрия.

На рис. 4 показано влияние концентрации красителя и NaCl на селективность по красителю мембраны NF 270 при НФ растворов, содержащих красители амидо-черный 10В (а), желтый эозин (б) и хлорид натрия. В случае неадсорбирующего красителя амидо-черного 10В, содержащего группы сульфоновой кислоты, $R_{\text{крас}}$ приближается к 100% (см. рис. 4, а). В то же время краситель желтый эозин, содержащий относительно слабую группу карбоновой кислоты, проявляя адсорбционные свойства на поверхности мембраны, в частности в нейтральной области pH, способствует снижению $R_{\text{крас}}$, особенно при его низкой концентрации (см. рис. 3, г). В присутствии хлорида натрия наблюдается снижение степени задерживания красителя (см. рис. 4, б). Следует отметить, что молекулы красителей эванс голубого (см. рис. 2, в) и амидо-черного 10В (см. рис. 4, а) характеризуются повышенной степенью задерживания красителя при НФ.

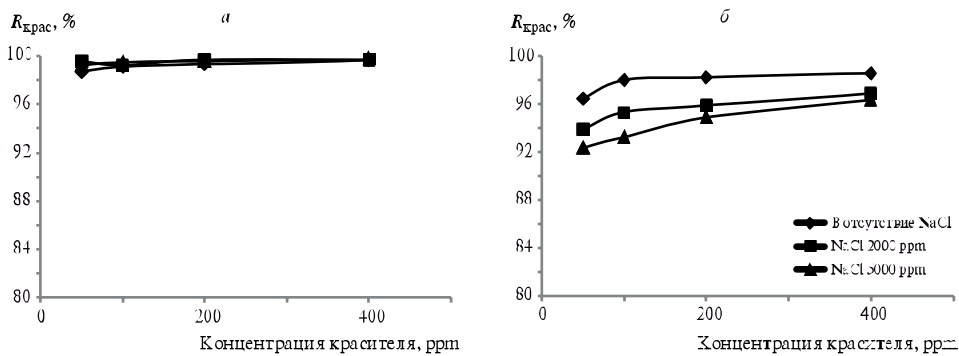


Рис. 4. Влияние концентрации красителя и соли на селективность по красителю при НФ сточных вод, содержащих красители амидо-черный 10В (а), желтый эозин (б) и раствор хлорида натрия.

Свойства поверхности мембраны после нанофильтрации. В случае красителя AZ значительное снижение J мембраны было отмечено при увеличении pH (см. рис. 2, а). Например, в процессе НФ-разделения наблюдалось снижение потока с $73,1 \text{ дм}^3/(\text{чм}^2)$ при pH 3 до $43 \text{ дм}^3/(\text{чм}^2)$ при pH 10. В случае красителя EB подобное снижение J при уменьшении pH не происходило. Снижение J , наблюдаемое для красителя AZ, по-видимому, обусловлено образованием гелевого слоя или адсорбцией вследствие электростатического взаимодействия между отрицательно заряженной поверхностью мембраны при более высоких значениях pH и положительно заряженными молекулами красителя. Для оценки поверхности мембраны после НФ-разделения сточных вод, содержащих красители, в кислой (pH 3) и щелочной (pH 10) средах проведено несколько экспериментов с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ)

Образцы мембраны вынимали из ячейки, промывали небольшим количеством деионизированной воды ($< 1 \text{ см}^3$) и проводили их воздушную сушку. Куски, размерами $10 \times 10 \text{ мм}$, вырезали из мембраны и изучали с помощью РЭМ. Типичные микроснимки, полученные с его использованием, для красителя эванса голубого в кислой и щелочной средах (рис. 5, а, б) показали наличие незначительного числа микро-частиц.

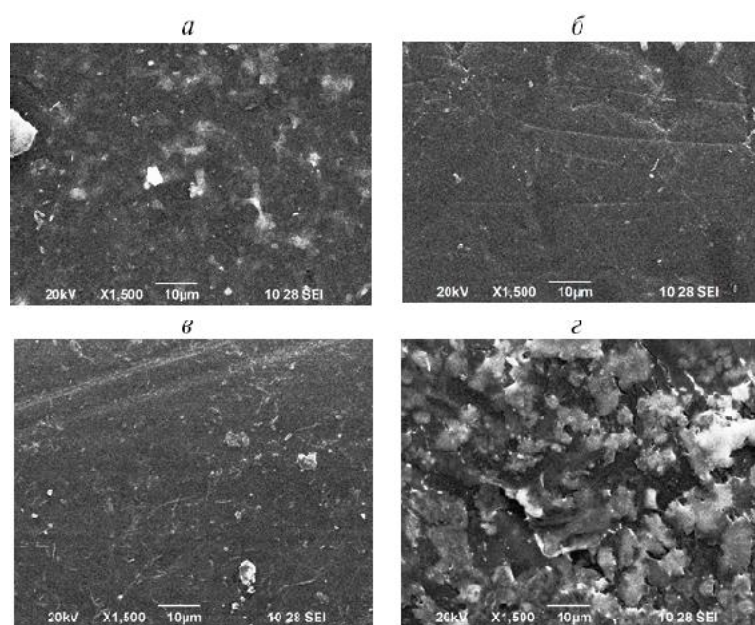


Рис. 5. Микроснимки поверхности мембраны после НФ-разделения: а – краситель эванс голубой при рН 3, б – то же при рН 10; в – краситель AZ при рН 3, г – то же при рН 10.

Краситель AZ также не демонстрирует образования твердой пленки при НФ в кислотной среде (см. рис. 5, в). Значительное количество твердых частиц обнаружено только тогда, когда процесс фильтрации данного красителя происходит в щелочной среде (см. рис. 5, г). Это свидетельствует, что загрязнение мембраны происходит только в указанных условиях вследствие электростатического взаимодействия между отрицательно заряженной мембраной и положительно заряженной молекулой красителя.

Выводы. Показано, что присутствие заряженных молекул красителя, концентрации соли и красителя оказывают существенное влияние на процесс нанофильтрации. Молекулы красителя, содержащие функциональные сульфокислоты (красители амидо-черный 10В и эванс голубой), способствуют повышению производительности мембраны в диапазоне рН от 3 до 10. Краситель AZ с малой молекулярной массой и положительным зарядом приводит к сильному электростатическому взаимодействию с отрицательно заряженной мембраной при повышенных значениях рН. Скорость потока возрастает в кислотной области, где мембрана находится вблизи изоэлектрической точки.

Степень задерживания соли в присутствии молекул красителя обычно возрастает с увеличением pH.

Повышение концентрации красителя и соли снижает производительность мембраны для обеих молекул. Однако концентрации красителя и соли оказывают противоположное действие на степень задерживания последней. Возрастание концентрации красителя повышает степень задерживания соли благодаря блокирующему действию, тогда как рост ее концентрации снижает степень задерживания последней вследствие увеличения концентрационной поляризации. В случае молекул красителя, содержащих слабую карбоновую кислоту (желтый эозин), повышенные концентрации соли и красителя ведут к значительному снижению степени задерживания последнего вследствие эффекта высаливания.

Выражаем благодарность Университету Каруниа за финансовую поддержку этого проекта и предоставление стипендии по программе "Silver jubilee fellowship" автору Т. Чидамбарам с целью стимулирования исследований.

Резюме. Досліджено відновлення концентрованого соляного розчину із стічних вод фарбувальної ванни для його повторного використання в текстильній промисловості. Виявлений структурний і електростатичний вплив молекул барвника на затримання барвника і відновлення концентрованого соляного розчину методом нанофільтрації. Використані барвники, що містять сульфовані і карбоксилатні функціональні групи з різними зарядом і молекулярною масою. Отримані експериментальні дані інтерпретуються на основі електростатичних взаємодій між зарядженими молекулами барвника і зарядом мембрани.

T. Chidambaram, M. Noel

INFLUENCE OF CHARGE OF DYE MOLECULES ON THE RECOVERY OF BRINE SOLUTION FROM THE DYE WASTEWATER BY NANOFILTRATION

Summary

Recovery of brine solution from the dye bath wastewater for reuse in the same dyeing process is the major research objective for water conservation and

reuse in textile industry. The present work aims at identifying the structural and electrostatic effect of dye molecules on achieving high dye rejection and brine recovery by nanofiltration. Dyes, containing sulphonate and carboxylate functional groups with different charge and molecular were used. These experimental data are interpreted on the basis of electrostatic interactions between the charged dye molecules and membrane charge.

Список использованной литературы

- [1] *Philippe C.V., Roberto B., Willy V.* // J. Chem. Technol. and Biotechnol. – 1998. – **72**. – P. 289–302.
- [2] *Yi H., Guang-Ming Li., Hua W., Zhu-Wu J., Jian-Fu Z., He-Xiang S. Qun-Ying H.* // J. Taiw. Inst. Chem. Eng. – 2009. – **40**. – P. 289–295.
- [3] *Shu, L., Waite T.D., Bliss P.J., Fane A., Jegatheesan V.* // Desalination. – **172**. – P. 235–243.
- [4] *Masoud A., Mokhtar A., Niyaz M.M., Ahmad A.* // Ibid. – 2011. – **267**. – P. 107–113.
- [5] *Sanchuan Yu.M., Miao M., Ming Q., Zhenhua L., Congjie G.* // J. Membr. Sci. – 2010. – **350**. – P. 83–91.
- [6] *Johan S., Van der Bruggen B., Carlo V., Dirk W.* // Separ. and Purif. Technol. – 1998. – **14**, P. 155–162.
- [7] *Ismail K., Dincer T., Mark R.W.* // Water Res. – 2004. – **38**. – P. 432–440.
- [8] *Ismail K., Dincer T.* // Separ. and Purif. Technol. – 2003. – **33**. – P. 283–294.
- [9] *Yi-Ning W., Chuyang Y.T.* // Environ. Sci. and Technol. – 2011. – **45**. – P. 8941–8947.
- [10] *Ratana J., Anawat S., Piyanoot L.* // Desalination. – 2000. – **130**. – P. 177–183.
- [11] *Xianting X., Garth S.H.* // Ibid. – 1997. – **114**. – P. 129–137.
- [12] *Ismail K.* // Ibid. – 2003. – **154**. – P. 79–88.
- [13] *In-Chul K., Kew-Ho.* // Ibid. – 2006. – **192**. – P. 246–251.
- [14] *Runlin H., Shouhai Z., Weiyang Z., Xiaodan L., Xigao J.* // Separ. and Purif. Technol. – 2009. – **67**. – P. 26–30.
- [15] *Jian H., Kaisong Z.* // Desalination. – 2011. – **282**. – P. 19–26.
- [16] *Aouni A., Fersi C., Cuartas-Uribe B., Bes-Pia A., Alcaina-Miranda M.I., Dhahb M.* // Ibid. – 2012. – **297**. – P. 87–96.
- [17] *Richard Bowen W., Wahab Mohammad A.* // Ibid. – 1998. – **117**. – P. 257–264.

- [18] Amy E.C., Menachem E. // Environ. Sci. and Technol. – 2000. – **34**. – P. 3710–3716.
- [19] Jesus M.A., Lopez-Munoz M.J., Jose A., Arcadio S. // Desalination. – 2008. – **221**. – P. 253–258.
- [20] Sabate J., Pujola M., Labanda J., Llorens J. // Separ. and Purif. Technol. – 2008. – **58**. – P. 424–428.
- [21] Amisha D.S., Ching-Hua H., Jae-Hong K. // J. Membrane Sci. – 2012. – **389**. – P. 234–244.
- [22] Ismail K. // Desalination. – 2002. – **143**. – P. 243–253.

Поступила в редакцию 12.11.2013 г.

