



УДК 628.3:66.067.124

<http://dx.doi.org/10.15407/dopovidi2016.01.110>

Т. Ю. Дульнева, К. М. Чіркова, Д. Д. Кучерук,
академік НАН України В. В. Гончарук

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського НАН України, Київ

E-mail: t_dulneva@ukr.net

Очищення води від барвників модифікованими керамічними мембранами з глинистих мінералів

Визначено основні закономірності процесу очищення води від аніонних і катіонних барвників на прикладі прямого червоного та брильянтового зеленого за допомогою вітчизняної мікрофільтраційної трубчастої керамічної мембрани на основі глинистих мінералів, що модифікована гідроксокомплексами Al^{3+} . Показана висока ефективність очищення води від прямого червоного в широкому інтервалі рН (4,8–9,5) і брильянтового зеленого в кислому (рН 4,8–5,2) і лужному (рН 9,0–9,5) середовищах. Зроблено висновок про доцільність використання таких мембран для очищення води від аніонних і катіонних барвників за певних умов.

Ключові слова: очищення води, модифікування керамічних мембран, динамічні мембрани, мікрофільтрація, гідроксосполуки Al^{3+} , катіонні та прямі барвники.

На сьогодні в технології водоочищення широку популярність набувають мембрани, що виготовлені з неорганічних матеріалів [1, 2], найпоширенішими представниками яких є керамічні мембрани. Інтерес до цього класу мембран викликаний можливістю їх експлуатації в агресивних середовищах і в області високих температур, стійкістю до мікроорганізмів, простотою їх регенерації та дезинфекції. Термін експлуатації таких мембран практично необмежений.

Використання керамічних мембран є перспективним для багатьох галузей господарства, в яких виникає необхідність очищення води від органічних речовин, зокрема барвників. Однією з таких галузей є текстильне та фармацевтичне виробництва, які характеризуються значними обсягами стічних вод.

Для вирішення цієї екологічної проблеми ефективним може стати використання мікрофільтраційних керамічних мембран у вигляді пористих трубок, що модифіковані різними речовинами [3, 4]. Однак систематичних досліджень відносно модифікування керамічних

© Т. Ю. Дульнева, К. М. Чіркова, Д. Д. Кучерук, В. В. Гончарук, 2016

мікрофільтраційних мембран, що є перспективним напрямком поліпшення їх розділових властивостей, майже не проводилося. Тому на сьогодні нагальна потреба у проведенні таких досліджень є надзвичайно актуальною.

Мікрофільтраційні керамічні мембрани внаслідок великого середнього діаметра пор (0,6–0,8 мкм) практично не затримують органічні речовини, зокрема барвники різних хімічних класів. Тому такі мембрани доцільно модифікувати з метою зменшення діаметра пор з вузьким розподілом їх за розмірами. Відомо [5–7], що як модифікатори для мікро- та ультрафільтраційних полімерних і керамічних мембран часто використовують гідроксокомплекси металів. Для такого модифікування передбачається формування на поверхні керамічних трубок динамічних мембран з диспергованих у воді гідроксокомплексів перехідних металів, які створюють додатковий бар'єр для затримки домішок.

Мета дослідження полягала у визначенні основних закономірностей процесу очищення води від органічних речовин на прикладі аніонного та катіонного барвників, зокрема відповідно прямого червоного та брильянтового зеленого, вітчизняними мікрофільтраційними трубчастими керамічними мембранами із глинистих мінералів, що модифіковані гідроксокомплексами Al^{3+} .

Модифікування керамічних трубок полягало у формуванні на їх поверхні додаткового затримуючого шару у вигляді динамічної мембрани із гідроксокомплексів Al^{3+} . Для визначення затримуючої здатності сформованих динамічних мембран у початковий розчин, що фільтрувався, додавали аніонний і катіонний барвники відповідно прямий червоний та брильянтовий зелений.

Концентрацію барвників у розчинах визначали за допомогою фотоелектроколориметра КФК-2МП. Значення рН початкових розчинів корегували додаванням кислоти HCl і лугу $NaOH$.

Випробування модифікованих керамічних мембран здійснювали на лабораторній баромембранній установці, що працювала в проточно-рециркуляційному режимі [8]. Розчин, що очищувався, протікав під тиском у режимі рециркуляції вздовж зовнішньої поверхні трубки та фільтрувався в її середину і виводився із неї з торцевого боку фільтра.

Розділові характеристики модифікованих керамічних мембран: коефіцієнт затримки (R , %) барвників, а також питому продуктивність (J_v , $m^3/(m^2 \cdot год)$) мембрани [9], визначали на основі даних, що були отримані в ході експериментів. Слід зазначити, що немодифікована мікрофільтраційна керамічна мембрана із глинистих мінералів практично не затримувала зазначені барвники.

У роботі [10] показано, що динамічна мембрана, яка сформована при рН 4,8–5,0, складалася переважно із найдрібніших частинок (1,4–1,7 нм) гідроксокомплексів $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ і виявляла свою затримуючу дію згідно із стеричним механізмом. При рН розчину нижче 4,6 кількість таких гідроксокомплексів була недостатня для формування ефективної динамічної мембрани, а зі зростанням рН вище 5,2 при збільшенні радіуса частинок формувалася динамічна мембрана з великопористою структурою. Також відомо [11], що ізоелектрична точка гідроксокомплексів Al^{3+} знаходиться в інтервалі рН 6,5–7,5, тобто при менших за ці значення рН частинки мають позитивний заряд, а при більших — негативний.

Як видно із рис. 1 (крива 1), при очищенні розчину, який містив $350,0 \text{ мг/дм}^3$ прямого червоного, керамічна мембрана, що модифікована гідроксокомплексами Al^{3+} , в діапазоні значень рН 4,8–9,5 при робочому тиску 1,2 МПа протягом 5 год практично повністю затримувала цей барвник. Такий високий ефект затримки прямого червоного при значеннях

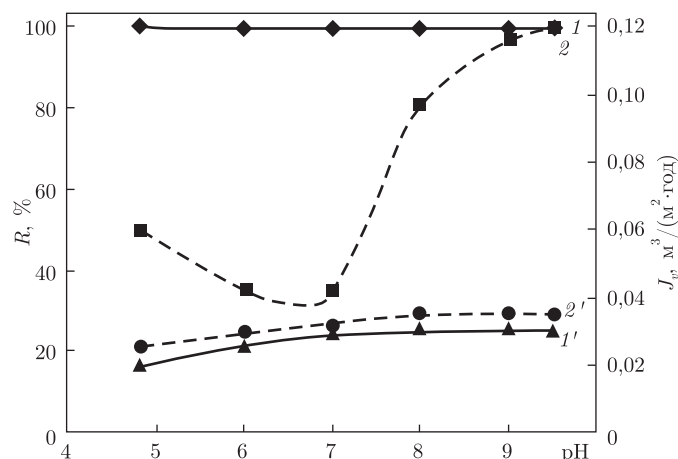


Рис. 1. Залежність коефіцієнта затримки R барвників прямого червоного (1) та брильянтового зеленого (2), а також питомої продуктивності J_v (1', 2') модифікованої керамічної мембрани від рН початкового розчину

рН нижче 6,5–7,5 можна пояснити, очевидно, стеричним фактором, а також адсорбційною взаємодією органічних аніонів з позитивно зарядженими частинками гідроксокомплексів Al^{3+} та подальшою асоціацією молекул барвника на мембрані. Високе значення R барвника в ізоелектричній точці пов'язане зі стеричним фактором і асоціацією молекул барвника. При значеннях рН понад 6,5–7,5 відбувалася перезарядка і подальше зростання негативного заряду гідроксокомплексів Al^{3+} . За цих умов затримка барвника обумовлена електростатичним відштовхуванням між одноіменно зарядженими частинками гідроксокомплексів Al^{3+} та аніонами барвника, а також асоціацією його молекул.

Що стосується брильянтового зеленого, то при його концентрації в початковому розчині $20,0 \text{ мг/дм}^3$ та інших аналогічних умовах в інтервалі рН 4,8–7,5 відбувалося зменшення значення R барвника (див. рис. 1, крива 2), що, очевидно, пов'язано зі стеричним та зарядовим механізмами.

В ізоелектричній точці гідросполук Al^{3+} спостерігалось мінімальне значення R цього барвника внаслідок відсутності заряду та зростання середнього діаметра пор модифікуючого шару. При подальшому збільшенні рН початкового розчину зростало значення R брильянтового зеленого (див. рис. 1, крива 2) у результаті перезарядки поверхні динамічної мембрани з гідроксосполук Al^{3+} і прояву адсорбційної взаємодії між ними й органічними катіонами барвника.

Значення J_v динамічної мембрани при очищенні води від барвників за наведених умов експериментів дещо зростало (див. рис. 1, криві 1', 2'). Це можна пояснити стеричним фактором.

Результати експериментів показали, що підвищення робочого тиску від 0,4 до 1,2 МПа при концентрації прямого червоного у початковому розчині $295,0 \text{ мг/дм}^3$ (рН 9,0–9,2) і тривалості експерименту 2 год для мембрани, яка модифікована гідроксокомплексами Al^{3+} , викликало практично повне затримання аніонного барвника (рис. 2, крива 1). Такий характер кривої можна пояснити електростатичним відштовхуванням між одноіменно зарядженими аніонами барвника і поверхнею модифікуючого шару із гідроксокомплексів Al^{3+} , а також ущільненням структури додаткового затримуючого шару з асоціатів барвника на поверхні мембрани. За аналогічних умов, але при меншій концентрації брильянтового зе-

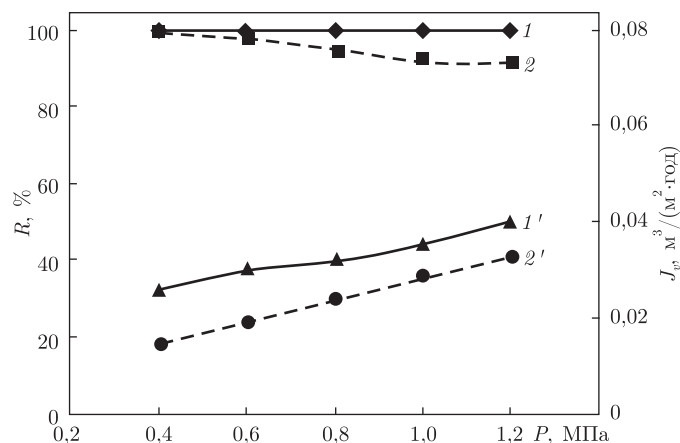


Рис. 2. Вплив робочого тиску P на коефіцієнт затримки R барвника прямого червоного (1) та брильянтового зеленого (2'), а також питому продуктивність J_v (1', 2') модифікованої керамічної мембрани

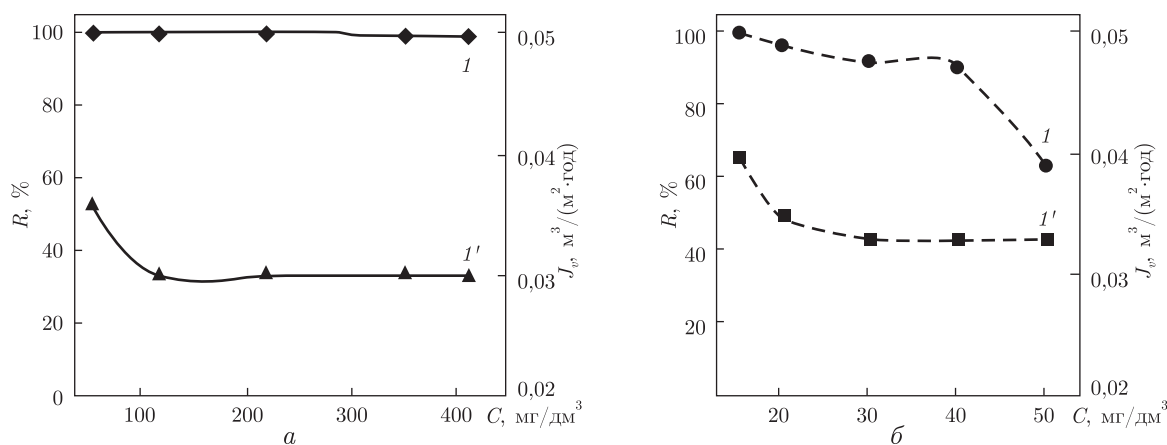


Рис. 3. Вплив початкової концентрації C барвників прямого червоного (а) і брильянтового зеленого (б) на коефіцієнт їх затримки R (1) і питому продуктивність J_v (1') модифікованої керамічної мембрани

леного в початковому розчині — $34,0 \text{ мг/дм}^3$ (рН 9,2–9,5) відбувалося деяке зменшення затримки катіонного барвника (див. рис. 2, крива 2), що пов'язано з його адсорбційною взаємодією з модифікуючим шаром і меншою здатністю до утворення асоціатів. Збільшення в обох випадках значення J_v (див. рис. 2, криві 1', 2') викликано підвищенням рушійної сили процесу. Отже, відповідно до отриманих результатів за робочий тиск цього процесу прийнято 1,0–1,2 МПа.

Показано (рис. 3, а, крива 1), що збільшення концентрації прямого червоного від $55,0$ до $412,0 \text{ мг/дм}^3$ у початковому розчині при рН 7,0–7,2, робочому тиску 1,2 МПа і тривалості експерименту 5 год практично не впливало на його затримку, яка становила 99,9%. Питома продуктивність модифікованої керамічної мембрани при концентрації прямого червоного більше $120,0 \text{ мг/дм}^3$ (див. рис. 3, а, крива 1') майже не змінювалася, що свідчило про встановлення стаціонарних гідродинамічних умов процесу очищення розчину від барвника. Високе значення R барвника можна пояснити, як і раніше, його адсорбційною взаємодією з модифікуючим шаром з наступним утворенням селективного бар'єра у вигляді динамічної мембрани з асоціатів барвника.

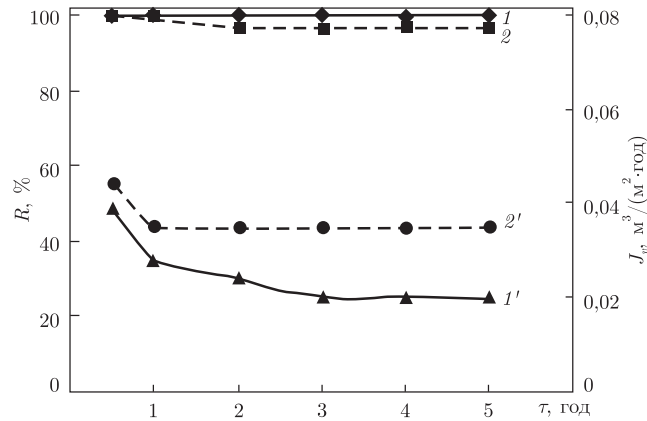


Рис. 4. Залежність коефіцієнта затримки R барвника прямого червоного (1) та брильянтового зеленого (2), а також питомої продуктивності J_v (1', 2') модифікованої керамічної мембрани від тривалості експерименту τ

При збільшенні концентрації брильянтового зеленого у початковому розчині від 15,0 до 30,0 мг/дм³, рН 9,0–9,2, тиску 1,2 МПа і тривалості експерименту 5 год коефіцієнт затримки барвника зменшувався з 99,9 до 92,0% (див. рис. 3, б, крива 1). Подальше підвищення концентрації барвника призводило до ще більшого зниження значення R , що пов'язано з концентраційною поляризацією модифікованої керамічної мембрани. Взагалі, нижчу затримуючу здатність цієї мембрани щодо брильянтового зеленого порівняно з такою для прямого червоного можна пояснити його меншою адсорбційною взаємодією з модифікуючим шаром із гідроксокомплексів Al^{3+} і здатністю цього барвника до асоціації. Характер і пояснення залежності питомої продуктивності мембрани від концентрації барвника (див. рис. 3, б, крива 1') за цих умов аналогічні наведеним для прямого червоного (див. рис. 3, а, крива 1).

Зі збільшенням тривалості експерименту до 5 год при тиску 1,2 МПа, початковій концентрації прямого червоного 350,0 мг/дм³ і рН 4,8 – 5,0 коефіцієнт затримки барвника практично не змінювався і досягав значення 99,9% (рис. 4, крива 1), що можна пояснити його значною адсорбційною взаємодією з модифікуючим шаром керамічної мембрани й утворенням на ній додаткового шару з асоціатів барвника. При початковій концентрації брильянтового зеленого 20,0 мг/дм³, рН 9,0–9,2, тиску 1,2 МПа і тривалості експерименту 5 год значення R цього барвника дещо знижувалося, що пов'язано з його меншою здатністю до утворення асоціатів у разі адсорбційної взаємодії з модифікуючим шаром. Зменшення значення J_v модифікованої керамічної мембрани за аналогічних умов (див. рис. 4, криві 1', 2') обумовлене збільшенням товщини додаткового затримуючого шару з асоціатів барвника та зростанням у результаті цього гідродинамічного опору. Практично постійне значення J_v мембрани при очищенні води від барвників протягом 4–5 год експерименту свідчить про встановлення стаціонарного режиму її роботи (див. рис. 4, криві 1', 2').

Таким чином, визначено основні закономірності процесу очищення води від аніонних і катіонних барвників на прикладі прямого червоного та брильянтового зеленого за допомогою мікрофільтраційної трубчастої керамічної мембрани на основі глинистих мінералів, що модифікована гідроксокомплексами Al^{3+} . Показано, що модифікована керамічна мембрана за певних умов практично повністю затримує прямий червоний. Такий високий ефект затримки пов'язаний зі стеричним фактором, а також з адсорбційною взаємодією органічних аніонів з позитивно зарядженими частинками гідроксокомплексів Al^{3+} та подальшою

асоціацією молекул барвника на мембрані. Затримуюча здатність модифікованої керамічної мембрани до брильянтового зеленого має дещо складніший характер, який можна пояснити поєднанням стеричного та зарядового механізмів при рН 5,0–7,5 і адсорбційною взаємодією при рН > 7,5. Зроблено висновок про доцільність використання таких мембран для очищення води від аніонних і катіонних барвників за певних умов.

Цитована література

1. *Baker R. W.* Membrane Technology and Applications. – Chichester: Wiley, 2004. – 552 p.
2. *Мембраны и мембранные технологии* / Под ред. А. Б. Ярославцева. – Москва: Научный мир, 2013. – 612 с.
3. *Исаева В. И., Баркова М. И., Кучеров А. В. и др.* Получение композиционных мембран на керамической основе с нанесенной металл-органической каркасной структурой MOF – 199 и изучение их адсорбционных свойств // Российские нанотехнологии. – 2014. – **9**, № 5–6. – С. 57–63.
4. *Gascon J., Aguado S., Kapteijn F.* Manufacture of dense coatings of $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ (HKUST-1) on α -alumina // Microporous Mesoporous Mater. – 2008. – **113**. – Р. 132–138.
5. *Руденко Л. И., Джужа О. В., Хан В. Е.* Полупроницаемые динамические мембраны при ультрафильтративной очистке воды от радионуклидов // Радиохимия. – 2007. – **49**, № 1. – С. 85–88.
6. *Гончарук В. В., Кучерук Д. Д., Балакина М. Н., Дульнева Т. Ю.* Очистка воды баромембранными методами на керамических мембранах // Химия и технология воды. – 2009. – **31**, № 6. – С. 688–702.
7. *Руденко Л. И., Джужа О. В., Хан В. Е., Ковальчук С. И.* Свойства динамических мембран при ультрафильтративной очистке воды от урана // Доп. НАН України. – 2007. – № 6. – С. 139–143.
8. *Дульнева Т. Ю., Титорук Г. Н., Кучерук Д. Д., Гончарук В. В.* Очистка сточных вод от прямых красителей ультра- и нанофильтрационными керамическими мембранами // Химия и технология воды. – 2013. – **35**, № 4. – С. 298–306.
9. *Кочаров Р. Г.* Теоретические основы обратного осмоса. – Москва: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007. – 143 с.
10. *Кучерук Д. Д.* Динамические мембраны из гидроксополимеров алюминия // Химия и технология воды. – 1991. – **13**, № 7. – С. 664–669.
11. *Карелин В. А.* Водоподготовка. Физико-химические основы процессов обработки воды. – Томск: Изд. Томского политехн. ун-та, 2012. – 97 с.

References

1. *Baker R. W.* Membrane Technology and Applications, Chichester: Wiley, 2004.
2. *The membranes and membrane technology*, Ed. A. B. Yaroslavtsev, Moskva: Nauchnyi mir, 2013 (in Russian).
3. *Isaeva V. I., Barkova M. I., Kucherov A. V. et al.* Rossiyskie Nanotekhnologii, 2014, **9**, No 5–6: 57–63 (in Russian).
4. *Gascon J., Aguado S., Kapteijn F.* Microporous Mesoporous Mater, 2008, **113**: 132–138.
5. *Rudenko L. I., Dzhuzha O. V., Han V. E.* Radiochimia, 2007, **49**, No 1: 85–88 (in Russian).
6. *Goncharuk V. V., Kucheruk D. D., Balakina M. N., Dulneva T. Y.* Himiya i tehnologiya wodu, 2009, **31**, No 6: 688–702 (in Russian).
7. *Rudenko L. I., Dzhuzha O. V., Khan V. E., Koval'chuk S. I.* Dop. NAN Ukrainy, 2007, No 6: 139–143 (in Ukrainian).
8. *Dulneva T. Yu., Titoruk G. N., Kucheruk D. D., Goncharuk V. V.* Himiya i tehnologiya wodu, 2013, **35**, No 4: 298–306 (in Russian).
9. *Kocharov P. G.* Theoretical Foundations of reverse osmosis, Moskva: RHTU im. Mendeleeva, 2007 (in Russian).
10. *Kucheruk D. D.* Himiya i tehnologiya wodu, 1991, **13**, No 7: 664–669 (in Russian).
11. *Karelin V. A.* Water treatment. Physical and chemical bases of the processes of water treatment, Tomsk: Izd. Tomskogo Polytechnicheskogo Universiteta, 2012 (in Russian).

Надійшло до редакції 21.07.2015

Т. Ю. Дульнева, Е. Н. Чиркова, Д. Д. Кучерук,
академик НАН Украины **В. В. Гончарук**

Институт коллоидной химии и химии воды им. А. В. Думанского НАН Украины, Киев
E-mail: t_dulneva@ukr.net

Очистка воды от красителей модифицированными керамическими мембранами из глинистых минералов

Определены основные закономерности процесса очистки воды от анионных и катионных красителей на примере прямого алого и бриллиантового зеленого с помощью отечественной микрофилтрационной трубчатой керамической мембраны на основе глинистых минералов, модифицированной гидроксокомплексами Al^{3+} . Показана высокая эффективность очистки воды от прямого алого в широком интервале рН (4,8–9,5) и бриллиантового зеленого в кислой (рН 4,8–5,2) и щелочной (рН 9,0–9,5) средах. Сделан вывод о целесообразности использования таких мембран для очистки воды от анионных и катионных красителей при определенных условиях.

Ключевые слова: очистка воды, модифицирование керамических мембран, динамические мембраны, микрофилтрация, гидроксокомплексы Al^{3+} , катионные и прямые красители.

T. Yu. Dulneva, K. M. Chirkova, D. D. Kucheruk,
Academician of the NAS of Ukraine **V. V. Goncharuk**

A. V. Dumansky Institute of Colloidal Chemistry and Water Chemistry of the NAS of Ukraine, Kiev
E-mail: t_dulneva@ukr.net

Water purification from dyes by modified ceramic membranes made of clay minerals

The basic laws of the process of water purification from anionic and cationic dyes are identified by the example of direct scarlet and brilliant green by using domestic microfiltration tubular ceramic membranes based on clay minerals and modified by hydroxocomplexes Al^{3+} . The high efficiency of water purification from direct scarlet in a wide pH range (4.8–9.5) and brilliant green in acidic (pH 4.8–5.2) and alkaline (pH 9.0–9.5) environments. The feasibility to use such membranes for the water purification from anionic and cationic dyes under certain conditions is substantiated.

Keywords: water purification, modification ceramic membranes, dynamic membrane, microfiltration, hydroxocomplexes Al^{3+} , cationic and the direct dyes.