

УДК 628.3:66.067.124

Т.Ю. Дульнева, Д.Д. Кучерук, В.В. Гончарук

**ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ КРАСИТЕЛЕЙ КЕРАМИЧЕСКИМИ
МЕМБРАНАМИ, МОДИФИЦИРОВАННЫМИ
ГИДРОКСОСОЕДИНЕНИЯМИ Fe^{3+}**

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

Показана высокая эффективность (до 99,9%) очистки воды от катионных и прямых красителей при определенных значениях pH трубчатыми керамическими мембранами, модифицированными гидроксокомплексами Fe^{3+} . Установлено, что изменение pH растворов также существенно влияет на удельную производительность таких мембран.

Ключевые слова: гидроксокомплексы Fe^{3+} , керамические и динамические мембраны, катионные и прямые красители, микрофильтрация.

Введение. Известно, что при очистке сточных вод от красителей различных химических классов полимерными мембранами важную роль играет электростатическое взаимодействие ионов красителя и мембраны [1, 2]. Ультрафильтрационные ацетилцеллюлозные мембраны проявляют низкую задерживающую способность к катионным красителям, что можно объяснить их адсорбционным взаимодействием и быстрым проскоком красителя сквозь мембрану. В то же время высокая степень очистки воды от анионных красителей такими мембранами вызвана электростатическим взаимодействием одноименно заряженных анионов красителей и мембраны. В настоящее время не существует полимерных мембран, способных эффективно задерживать как анионные, так и катионные красители.

В работах [3 – 5] показано, что динамические мембраны, сформированные из гидроксокомплексов Fe^{3+} в условиях обратного осмоса, обладают высокой производительностью и солезадерживающей спо-

© Т.Ю. Дульнева, Д.Д. Кучерук, В.В. Гончарук, 2015

способностью. Исходя из этого, ими модифицируют полимерные мембраны для очистки воды от некоторых неорганических и органических соединений [3, 5, 6].

В последнее время промышленно развитые зарубежные страны в технологии водоочистки широко используют как альтернативу полимерным мембранам трубчатые мембраны из неорганических материалов, в частности из оксидной керамики [7 – 9]. Отличительной особенностью таких мембран является прочность, возможность их работы в широком диапазоне рН, стабильность в агрессивных средах, устойчивость к действию высоких температур, а регенерация обратным потоком воды, фильтрации или воздуха позволяет продлить срок их эксплуатации до десяти лет.

Вместе с тем в литературе практически отсутствуют сведения о применении керамических мембран, модифицированных гидроксокомплексами железа, для очистки воды от красителей.

Цель данной работы – исследование эффективности очистки воды от красителей различной химической природы керамическими трубчатыми мембранами, модифицированными гидроксокомплексами Fe^{3+} при разных значениях рН.

Методика эксперимента. Опыты проводили на баромембранной установке, работающей в проточно-рециркуляционном режиме [10] с объемной скоростью воды 20 – 21 $дм^3/ч$ вдоль внешней поверхности модифицированной керамической мембраны.

В работе использованы микрофильтрационные керамические трубчатые мембраны, изготовленные Хустским керамическим заводом на основе оксида алюминия ($\alpha-Al_2O_3$). Средний диаметр пор в верхнем активном слое мембраны и подложке – соответственно 0,7 – 0,8 и 5,5 – 5,6 $мкм$.

Модифицирование керамической трубки гидроксокомплексами Fe^{3+} проводили формированием на ее поверхности динамической мембраны [11]. Мембранообразующую добавку из гидроксокомплексов Fe^{3+} получали гидролизом соли $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в водопроводной воде.

Для выбора наилучшего варианта, при котором керамическая мембрана практически полностью задерживает частицы гидроксокомплексов Fe^{3+} , ее модифицирование проводили при различных значениях рН раствора $FeCl_3$. Экспериментально определяли также необходимую для модифицирования концентрацию Fe^{3+} в растворе, которая составляла 60 $мг/дм^3$. Раствор $FeCl_3$ фильтровали через керамическую мем-

брану при 1,0 МПа и 298 К. Содержание Fe^{3+} в растворе анализировали атомно-абсорбционным методом [12]. Значения рН исходных растворов изменяли добавлением кислоты HCl и щелочи NaOH .

Модельные растворы красителей катионного фиолетового и анионного прямого оранжевого прочного с концентрацией соответственно 50,0 и 150,0 мг/дм³ очищали на модифицированной керамической мембране. Данные красители являются типичными представителями своего химического класса и содержатся в сточных водах текстильных и полиграфических производств, а также банкнотных фабрик.

Анализ растворов на содержание в них красителей осуществляли с помощью фотоэлектроколориметра КФК-2МП [13].

В ходе экспериментов определяли коэффициент задерживания $R(\%)$ Fe^{3+} и красителей, а также удельную производительность J_v (м³/(м²·ч)) мембран [14] при продолжительности эксперимента 1,5 – 2,0 ч (до достижения практически постоянного значения J_v мембраны, т.е. стационарного режима процесса).

Результаты и их обсуждение. С увеличением значения рН исходного модифицирующего раствора FeCl_3 от 2,4 до 3 происходило резкое повышение R ионов Fe^{3+} при уменьшении J_v мембраны (рис. 1). Это можно объяснить ростом концентрации гидроксокомплексов Fe^{3+} в растворе [15, 16], по отношению к которым керамическая мембрана проявляет большую селективность, чем к ионам Fe^{3+} .

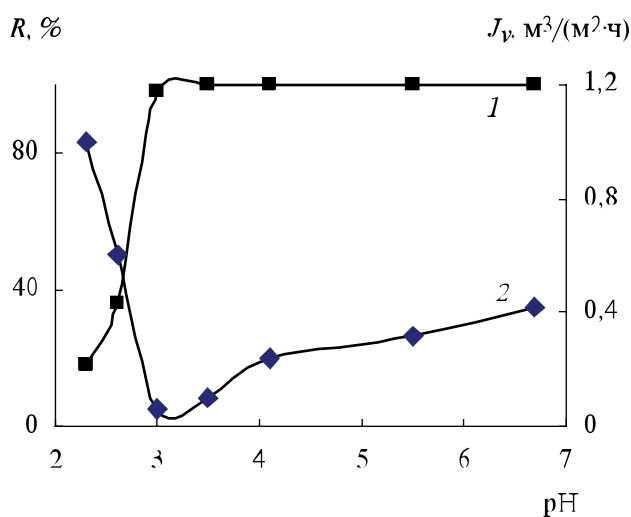


Рис. 1. Зависимость R ионов Fe^{3+} (1) и J_v мембраны (2) от рН раствора соли $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при концентрации Fe^{3+} 60 мг/дм³.

При этом на поверхности керамической мембраны формируется дополнительный селективный слой из гидроксокомплексов Fe^{3+} , так называемая динамическая мембрана, которая повышает коэффициент задерживания Fe^{3+} и уменьшает удельную производительность мембраны.

Из данных рис. 1 видно, что с увеличением рН раствора в интервале 3 – 6,7 происходит повышение удельной производительности модифицированной керамической мембраны (продолжительность формирования динамической мембраны – 1,5 ч). Такое явление можно объяснить увеличением среднего диаметра пор динамической мембраны, сформированной из более крупных частиц гидроксокомплексов Fe^{3+} . При этом в исследуемом интервале рН наблюдается практически полное задерживание указанных частиц керамической мембраной [11], что обусловлено стерическим фактором, заключающимся в различии между размерами гидроксокомплексов Fe^{3+} и средним диаметром пор мембраны.

Исследованы процессы очистки (при 1,0 МПа и 298 К) растворов катионного фиолетового и прямого оранжевого прочного с использованием керамической мембраны, модифицированной гидроксокомплексами Fe^{3+} в интервале рН 3 – 6,7. При этом рН растворов красителей доводили до значения, при котором был сформирован модифицирующий слой из гидроксокомплексов Fe^{3+} . Исходные значения рН растворов катионного фиолетового и прямого оранжевого прочного составляли соответственно 5,4 – 5,6 и 6,1 – 6,3.

Как показали результаты проведенных экспериментов (рис. 2, кривая 1) [17], при фильтровании раствора катионного фиолетового (рН 3 – 3,4) сквозь мембрану, модифицированную гидроксокомплексами Fe^{3+} при таком же значении рН, коэффициент задерживания красителя был максимальным (99,9%), затем снижался до 47% по мере повышения рН от 3,4 до 5, а при рН > 5,5 снова увеличивался и при рН 6,8 достигал 99,2% [17].

По-видимому, это связано с тем, что при рН 3 – 3,4 растворов образовывались наиболее мелкие частицы гидроксокомплексов Fe^{3+} , из которых формировалась динамическая мембрана с наименьшим средним диаметром пор. Такая мембрана задерживала не только практически полностью указанный краситель (рис. 2, кривая 1), но также частично, как показано в [18], и соли. С повышением рН растворов до 4,5 – 5,5 увеличивался размер (при уменьшении положительного

заряда) частиц гидроксокомплексов Fe^{3+} , что приводило к формированию динамической мембраны с большим средним диаметром пор и, собственно, – к снижению степени задерживания красителя.

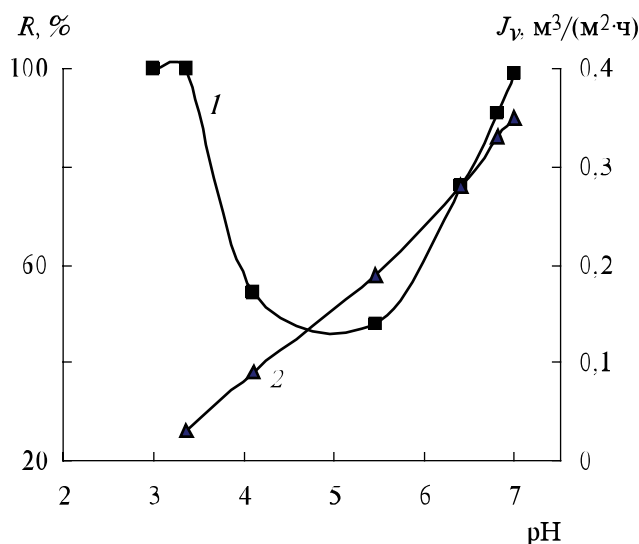


Рис. 2. Влияние pH на изменение R красителя (1) и J_v мембраны (2), модифицированной гидроксокомплексами Fe^{3+} , при фильтровании раствора катионного фиолетового с концентрацией $50,0 \text{ мг/дм}^3$.

В работе [3] показано, что изоэлектрическая точка гидроксокомплексов Fe^{3+} находится в интервале pH 5 – 6. Из рис. 2, кривая 1 видно, что после достижения изоэлектрической точки повышается R красителя. Это связано с перезарядкой частиц гидроксокомплексов на отрицательный, а следовательно, – с адсорбцией и дальнейшим образованием ассоциатов катионного красителя, т.е. происходит его задержание согласно механизму, характерному для глинистых минералов [19].

На рис. 3 показано, что с увеличением продолжительности фильтрования раствора катионного фиолетового на начальном этапе (до 0,5 ч) R красителя увеличивается и J_v мембраны уменьшается. Очевидно, это вызвано тем, что на данном этапе фильтрования раствора на модифицированной гидроксокомплексами Fe^{3+} мембране формируется дополнительный слой из ассоциатов красителя, влияющих на R и J_v . Установившиеся характеристики такой мембраны незначительно изменяются в течение ~ 12 ч.

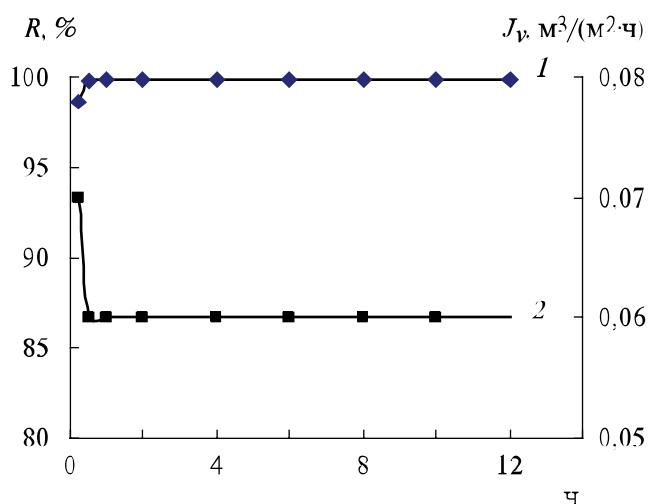


Рис. 3. Влияние продолжительности фильтрования раствора катионного фиолетового с концентрацией $50,0 \text{ мг/дм}^3$ на R красителя (1) и J_v мембраны (2), модифицированной гидроксокомплексами Fe^{3+} при рН 3,4.

При фильтровании раствора прямого оранжевого прочного, являющегося представителем анионных красителей (при рН 3,25), сквозь-керамическую мембрану, модифицированную при таком же значении рН (1,0 МПа, 298 К), наблюдается максимальное значение R красителя (рис. 4, кривая 1).

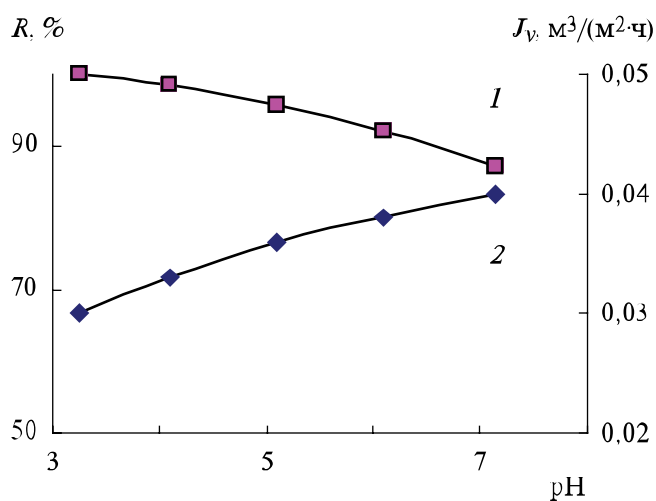


Рис. 4. Зависимость R красителя (1) и J_v мембраны (2), модифицированной гидроксокомплексами Fe^{3+} , от рН при фильтровании раствора прямого оранжевого прочного с концентрацией $150,0 \text{ мг/дм}^3$.

Это можно объяснить, как и для катионного фиолетового, стерическим фактором. Однако задерживанию прямого красителя мембраной, модифицированной гидроксикомплексами Fe^{3+} , дополнительно способствуют адсорбция его органических анионов положительно заряженными частицами гидроксикомплексов Fe^{3+} и последующая ассоциация молекул красителя на мембране. При увеличении рН раствора красителя коэффициент задерживания прямого оранжевого прочного уменьшается. Это происходит в результате увеличения среднего диаметра пор динамической мембраны, сформированной из более крупных частиц гидроксикомплексов Fe^{3+} , а также снижения до нуля (в изоэлектрической точке) положительного заряда гидроксикомплексов и, следовательно, адсорбционного взаимодействия между этими частицами и анионным красителем. После перезарядки гидроксо соединений Fe^{3+} адсорбционное взаимодействие между одноименно (отрицательно) заряженными частицами гидроксида железа и анионами красителя отсутствует. Таким образом, при задерживании прямого оранжевого прочного, по-видимому, стерический механизм преобладает над электростатическим взаимодействием. Наблюдаемое увеличение J (см. рис. 4, кривая 2) модифицированной керамической мембраны можно объяснить таким же образом, как и в случае катионного красителя (см. рис. 2).

Выводы. Итак, при очистке растворов красителей керамическая мембрана, модифицированная гидроксикомплексами Fe^{3+} при рН 3 – 3,4 и 6,7 – 7, практически полностью задерживала катионный фиолетовый. В первом случае эффект задерживания красителя связан со стерическим фактором, а во втором – адсорбционным взаимодействием с последующей ассоциацией молекул красителя.

Прямой оранжевый прочный практически полностью задерживался этой же мембраной, модифицированной при рН 3 – 3,25, что обусловлено сочетанием стерического фактора и адсорбционного взаимодействия разноименно заряженных частиц гидроксо соединений Fe^{3+} и органических анионов красителя с последующей ассоциацией молекул красителя.

Резюме. Показано високу ефективність (до 99,9%) очищення води від катіонних і прямих барвників при певних значеннях рН трубчастими керамічними мембранами, модифікованими гідроксикомплексами Fe^{3+} . Встановлено, що зміна рН розчинів також істотно впливає на питому продуктивність таких мембран.

**WATER PURIFICATION FROM DYES BY THE CERAMIC
MEMBRANES MODIFIED BY HYDROXOCOMPLEXES Fe³⁺**

Summary

It was shown high efficiency (99,9%) of water purification from cationic and direct dyes under the certain pH by tubular ceramic membranes modified by hydroxocomplexes Fe³⁺. Found that the pH changing of the solutions also affects the specific productivity of these membranes.

Список использованной литературы

- [1] *Брык М.Т., Цатюк Е.А.* Ультрафильтрация. – К.: Наук. думка, 1989. – 228 с.
- [2] *Bielska M., Prochaska K.* // *Dyes and Pigm.* – 2007. – 74, N 2. – P. 410–415.
- [3] *Бадеха В.И.* // Дис...канд. хим. наук. – К., 1992. – 148 с.
- [4] *Vadekha V.P., Sapuk E.A., Kucheruk D.D.* // *J. Water Chem. and Technol.* – 1981. – 3, N 5. – P. 402–405.
- [5] *Свищов А.А.* Введение в мембранную технологию. – М.: ДеЛи принт, 2007. – 208 с.
- [6] *Руденко Л.И., Джужа О.В., Хан В.Е., Ковальчук С.И.* // Доп. НАН України. – 2007. – №6. – С. 139–143.
- [7] *Fersi C., Gzara L., Dhahbi M.* // *Desalination.* – 2009. – №1/3. – P. 321–332.
- [8] *Kabsch-Korbutowicz M., Urbanowska A.* // *Ochrona srodoviska.* – 2009. – N1. – S. 15–19.
- [9] *Каграманов Г.Г., Кочаров Р.Г., Дубровин А.А.* // *Хим. технология.* – 2001. – №1. – С. 42–46.
- [10] *Dulneva T.Yu., Titoruk G.N., Kucheruk D.D., Goncharuk V.V.* // *J. Water Chem. and Technol.* – 2013. – 35, N4. – P. 298–306.
- [11] Пат. 68600 Україна, МПК C02F 1/44 / І.С. Красуленко, Д.Д. Кучерук, Т.Ю. Дульнева – Опубл. 26.03.2012, Бюл. № 6.
- [12] *Брицке М.Р.* Атомно-абсорбционный спектроскопический анализ. – М.: Химия, 1982. – 223 с.

- [13] Булатов М.И., Калинин И.И. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. – Л.: Химия, 1976. – 376 с.
- [14] Кочаров Р.Г. Теоретические основы обратного осмоса. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. – 143 с.
- [15] Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз металлов в разбавленных растворах. – М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.
- [16] Смирнов Д.Н., Генкин В.Е. Очистка сточных вод в процессах обработки металлов. – М.: Metallurgy, 1989. – 224 с.
- [17] Дульнева Т.Ю. //Дис. ...канд. хим. наук. – К., 2008. – 156 с.
- [18] Гончарук В.В., Балакіна М.М., Кучерук Д.Д. та ін. // Доп. НАН України. – 2002. – №12. – С. 164–168.
- [19] Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. – К.: Наук. думка, 1981. – 208 с.

Поступила в редакцию 26.11.2013 г.