

УДК 628.1.16:544.725.2:66-96:54-126:661.183.122

**В.В. Гончарук¹, Л.В. Дубровина¹, Д.Д. Кучерук¹,
А.О. Самсоны-Тодоров¹, В.М. Огенко², И.В. Дубровин³**

**ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ КРАСИТЕЛЕЙ КЕРАМИЧЕСКИМИ
МЕМБРАНАМИ, МОДИФИЦИРОВАННЫМИ
ПИРОУГЛЕРОДОМ
ИЗ КАРБЕНИЗИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ**

¹Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев;

²Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, г. Киев;

³Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, г. Киев
dubrovina@ua.fm

Модификацию мембран пироуглеродом проводили карбонизацией полиизоцианата, ацетата целлюлозы и Na-соли карбоксиметилцеллюлозы при 750°C. Воду от красителей очищали баромембранным методом при давлении от 0,1 до 1,1 МПа. Коэффициент задерживания и удельная производительность модифицированных мембран для прямого алого колеблются соответственно от 37 до 99,99% и от 1,8 до 36 дм³/(м²·ч). Для мембран с карбонизированными эфирами целлюлозы коэффициент задерживания бриллиантового зеленого варьируется от 19 до 78,5%, а удельная производительность в зависимости от давления и продолжительности фильтрования изменяется от 8,1 дм³/(м²·ч) до ~ 1 м³/(м²·ч).

Ключевые слова: керамические мембраны, красители, очистка воды, пироуглеродная модификация, полиизоцианат, эфиры целлюлозы.

Введение. Баромембранные методы разделения являются универсальными, экологически чистыми, высокоэффективными и наименее энергозатратными в отличие от традиционных методов разделения. Для получения мембран используют как неорганические (керамика, стекло или металлы), так и полимерные материалы. Неорганические

мембраны, несмотря на превосходные механические свойства и отсутствие набухания при контакте с растворителем, не нашли такого широкого применения, как полимерные, из-за сложности в формировании необходимой для разделения структуры [1 – 3]. Одним из способов решения этой проблемы является модификация мембран.

Пироуглеродную модификацию керамических мембран проводят для улучшения селективных характеристик мембран, изменяя размер пор и химический состав поровых каналов. При твердофазной карбонизации пленок органических или полимерных прекурсоров, нанесенных на мембрану, углерод концентрируется в объеме пор мембраны или на их поверхности. Формирование той или иной структуры пироуглерода зависит от концентрации и состава прекурсора, промежуточных продуктов карбонизации, ее условий и др. [4 – 5].

Использование синтетических органических красителей в настоящее время признано самым надежным и экономичным способом обеспечения цвета различных продуктов и материалов [6]. Вместе с тем это привело к загрязнению красителями окружающей среды при сбросе сточных вод промышленных предприятий. Для очистки воды от красителей наиболее эффективными являются модифицированные керамические мембраны [7 – 9].

Цель данной работы – исследование эффективности очистки воды от прямого алого (анионный краситель) и бриллиантового зеленого (катионный краситель) керамическими мембранами, модифицированными углеродом, полученным при карбонизации полиизоцианата, ацетата целлюлозы и карбоксиметилцеллюлозы.

Методика эксперимента. Для пироуглеродной модификации использовали керамические мембраны из оксида алюминия Хустского керамического завода (Украина). Мембраны представляют собой трубки с наружным и внутренним диаметром соответственно 12 и 6 мм, со средним диаметром пор в разделяющем слое 0,6 – 0,7 мкм. Мембраны практически не задерживают красители любого типа [9].

В качестве прекурсора карбонизации использовали полиизоцианат (ПИЦ) марки IsoPMDI92140 ("Elastogran", Германия), который является продуктом на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата (концентрация NCO-групп – 31%, средняя функциональность ~2,7) (мембрана I). Также для модификации мембран карбонизировали эфиры целлюлозы – диацетат целлюлозы с М.м. 30000 и 39,8% ацетатных групп (ДАЦ) (мембрана II) и Na-соль карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) (Acucell AF 3265,

пищевая) (мембрана III). Дополнительно мембраны были обработаны водным раствором хлорида никеля (мембрана 0 – исходная мембрана). Карбонизацию проводили при 750°C в потоке аргона в течение 20 мин, линейная скорость нагрева составляла 10 град/мин.

Рентгенофазовый анализ (РФА) модифицированных пироуглеродом мембран проводили методом порошковой дифрактометрии при помощи дифрактометра ДРОН-3М с использованием источника излучения CuK_α ($\lambda = 0,1544178$ нм) в диапазоне углов от 10 до 70 2 Θ .

Кажущуюся плотность ($d_{\text{каж}}$) и пористость мембран по поглощению четыреххлористого углерода (W) определяли по методикам, приведенным в [10].

Для определения степени очистки воды от красителей использовали модельные растворы анионного красителя прямого алого (Пра) с концентрацией $C = 300$ мг/дм³ и катионного красителя бриллиантового зеленого (БЗ) с концентрацией $C = 50$ мг/дм³. Концентрацию красителей определяли с помощью фотоэлектроколориметра КФК-2МП.

Свойства мембран исследовали на лабораторной баромембранной установке, работающей в проточно-рециркуляционном режиме при рабочем давлении в интервале от 0,1 до 1,1 МПа [7]. По полученным данным определяли коэффициент задерживания (R , %) и удельную производительность (J_v , дм³/(м²·ч)) мембран [3].

Результаты и их обсуждение. NCO-группы ПИЦ легко вступают в реакцию с гидроксильными группами на поверхности оксида алюминия и молекулами воды. Так как функциональность ПИЦ > 2 , то в результате реакций образуется трехмерный полимер, химически связанный с поверхностью пор мембраны и являющийся полиариленуретанмочевинной [11]. Макромолекулы ДАЦ и КМЦ взаимодействуют с поверхностью мембраны только как адсорбтив. После карбонизации мембраны приобретают черный или серо-черный цвет с металлическим блеском.

РФА показал, что материал мембран состоит из оксида алюминия – корунда, углерода, включая графит (рефлексы 26,6; 27,4 и 54,0 2 Θ), и никеля (рефлексы 44,9; 52,3 и 75,5 2 Θ), восстановленного из Ni^{2+} (мембраны II, III) [12]. В мембране III присутствует также NaCl (рефлексы 30,8; 54,7 и 73,2 2 Θ).

Пироуглеродная модификация способствовала уменьшению как кажущейся плотности (углерод легче, чем оксид алюминия), так и пористости мембран (таблица). На рис. 1 представлены зависимости

коэффициента задерживания красителя ПрА мембранами I – III от продолжительности фильтрования при различных значениях рабочего давления. Как видно, характер зависимостей для всех образцов мембран одинаков – кривые выходят на насыщение через 2,5 – 3 ч от начала фильтрования. Значение R красителя ПрА мембраной I при достижении равновесия составляет 99,99%, и только при давлении 1,1 МПа происходит продавливание красителя через мембрану ($R = 98\%$), что является результатом концентрационной поляризации. Для мембран II, III коэффициент задерживания снижается на ~ 1,5 % (от 98 – 99%) при повышении давления до 0,9 МПа. Если для мембран I, II коэффициент задерживания возрастает практически равномерно до достижения насыщения, то у мембраны III в течение первого часа его увеличение несколько замедлено, при этом удельная производительность остается практически постоянной. По-видимому, это обусловлено протеканием двух противоположных процессов: уменьшение пор за счет адсорбции ионов красителя и увеличение их из-за вымывания из мембраны хлорида натрия.

Кажущаяся плотность ($d_{\text{каж}}$) и пористость (W) модифицированных пироуглеродом керамических мембран до и после фильтрования растворов с красителями при 0,7 МПа

Мембрана	Свойства мембран					
	до контакта с красителем		после контакта с красителем			
			ПрА		БЗ	
	$d_{\text{каж}}$, г/см ³	W , %	$d_{\text{каж}}$, г/см ³	W , %	$d_{\text{каж}}$, г/см ³	W , %
0	2,39	44,0	–	–	–	–
I	2,19	30,8	2,21	29,9	2,22 ^x	27,2 ^x
II	2,22	37,3	2,16	32,5	2,20 ^{xx}	33,5 ^{xx}
III	2,20	35,7	2,20	33,9	2,17	29,4

^x Фильтрование при 1,1 МПа, ^{xx} то же при 0,1 МПа.

Удельная производительность мембраны I при очистке воды от ПрА в условиях динамического равновесия при изменении давления от 0,2 до 1,1 МПа повышается от 13,5 до 32,5 дм³/(м²·ч). После достижения гидродинамического равновесия удельная производительность

мембран II и III не зависит от давления и составляет соответственно 35 – 36 и 1,8 – 1,9 дм³/(м²·ч). Хотя в начале процесса, при повышении давления от 0,2 до 0,9 МПа, значение J_v мембраны II возрастает от 41 до 102, а мембраны III – от 2,1 до 2,2 дм³/(м²·ч).

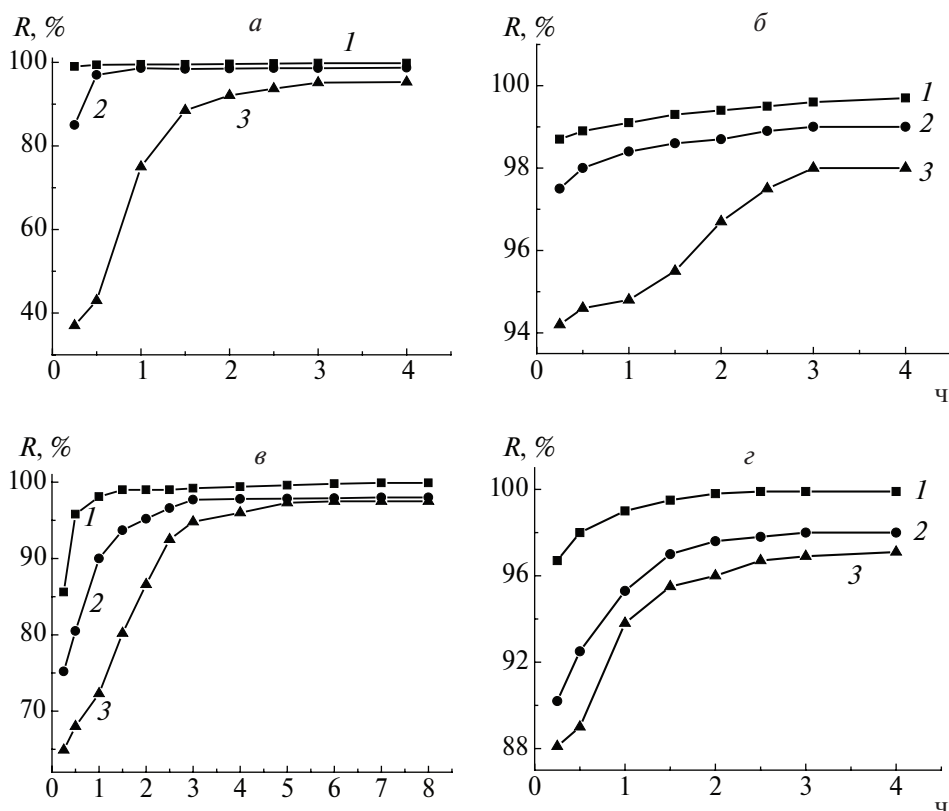


Рис. 1. Зависимость коэффициента задерживания (R) красителя прямого алого модифицированными мембранами от продолжительности фильтрования растворов при давлении 0,2 (а); 0,5 (б); 0,7 (в) и 0,9 МПа (г) для мембран I (1), II (2) и III (3).

На рис. 2 представлены результаты очистки воды от красителя БЗ. Мембрана I начала работать только при давлении 1,1 МПа. В течение четырех часов пермеат оставался бесцветным, т.е. задерживающая способность составляла практически 100% (см. рис. 2, кривая 1). Кривые зависимости коэффициента задерживания красителя БЗ мембранами II и III выходят на насыщение через один – два часа. Максимальное значение R красителя БЗ мембраной III составляет 78,5% при 0,5 МПа, а повышение давления до 0,7 МПа вдвое ухудшает задерживающую

способность. Следует отметить, что для БЗ так же, как и при фильтровании раствора ПрА, в течение первого часа коэффициент задерживания красителя не увеличивается, что обусловлено наличием в мембране III хлорида натрия. При установлении гидродинамического равновесия удельная производительность мембраны III составляет 8,1 и 15,1 $\text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ при давлении соответственно 0,5 и 0,7 МПа, а мембраны II – сильно возрастает с повышением давления (от 70 $\text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ при 0,1 МПа до $> 1 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ при $> 0,5$ МПа), поэтому корректно определить R удалось только при давлении, составляющем 0,1 МПа (см. рис. 2, кривая 2). Модифицированные пироуглеродом из эфиров целлюлозы мембраны эффективнее очищают воду от красителя ПрА, чем БЗ (см. рис. 1, 2).

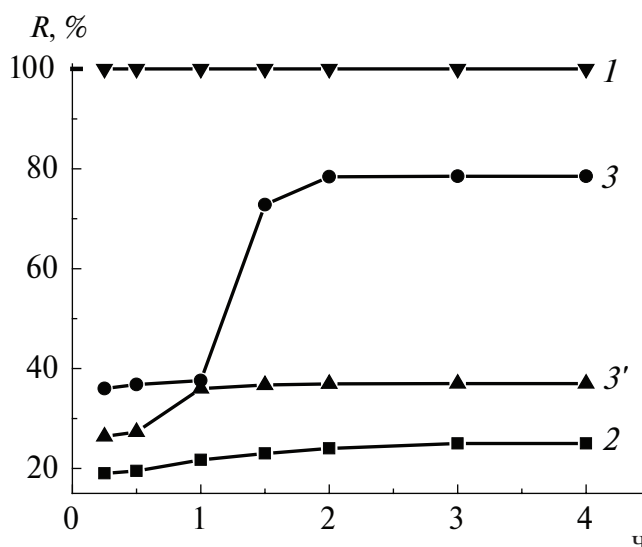


Рис. 2. Зависимость коэффициента задерживания (R) красителя бриллиантового зеленого модифицированными мембранами от продолжительности фильтрации растворов для мембран I (1), II (2) и III (3, 3') при давлении 0,1 (2); 0,5 (3); 0,7 (3') и 1,1 МПа (1).

На поверхности пироуглеродного слоя мембран, образовавшегося при карбонизации ПИЦ (мембрана I), находятся $\text{C}-\text{C}-$, $\text{C}=\text{C}-$, $\text{C}-\text{O}-$, $\text{COO}-$ и $\text{C}-\text{NH}_x$ -группы [13], а при карбонизации эфиров целлюлозы (мембраны II, III) – $\text{C}-\text{C}-$, $\text{C}-\text{O}-$, $\text{C}=\text{O}-$ и $\text{COO}-$ группы [14 – 15]. Наличие таких групп значительно увеличивает адсорбционные свойства модифицированных мембран по сравнению с оксидом алюминия. Адсорбционный слой, состоящий из ассоциатов и отдельных ионов

красителей, образует динамическую мембрану. Последняя, обладающая более тонкопористой структурой по сравнению с материалом мембраны, по мере своего формирования повышает задерживающую способность, но в то же время снижает производительность мембран. В таблице приведены результаты по определению кажущейся плотности и пористости модифицированных мембран после фильтрования растворов ПрА и БЗ в течение 7 ч при 0,7 МПа. Как видно, после контакта с красителями пористость уменьшилась для всех образцов мембран. У всех мембран кажущаяся плотность после контакта с красителем ПрА и у мембраны I после БЗ увеличилась. Для мембран II и III, модифицированных эфирами целлюлозы, кажущаяся плотность после контакта с БЗ уменьшилась. По-видимому, катионы красителя интеркалировались в пироуглеродный слой.

При карбонизации изоцианатсодержащих прекурсоров в матрице из оксида алюминия кроме нанопленочных структур стеклоуглерода образуются фуллерены и онионы (луковичные наноструктуры углерода), а никель катализирует формирование нановолокон и нанотрубок [12 – 13]. Возможно, высокие эксплуатационные свойства мембраны I объясняются таким разнообразием структур пироуглерода в порах при дополнительном порообразовании, за счет выделяющегося при реакции ПИЦ с водой углекислого газа. Для улучшения эксплуатационных свойств мембран II и III необходимо оптимизировать структуру пироуглерода в порах: уменьшить размер существующих в исходной мембране пор за счет повышения концентрации пироуглерода и с помощью активирования образовавшегося при карбонизации стеклоуглерода увеличить его пористость, что повысит производительность мембран.

Выводы. Пироуглеродная модификация керамических мембран из оксида алюминия карбонизацией нанесенных на поверхность пор полиизоцианата, диацетата целлюлозы или Na-соли карбоксиметилцеллюлозы позволила получить ультрафильтрационные мембраны с высокой разделяющей способностью по красителям прямому алому и бриллиантовому зеленому. Эксплуатационные свойства модифицированных мембран зависят от структуры пироуглерода, которую можно регулировать получением различных наноструктур углерода в модифицирующем слое.

Резюме. Модифікацію мембран пірокарбоном проводили карбонізацією поліізоціаната, ацетату целюлози та Na-солі

карбоксиметилцелюлози при 750°C. Очищення води від барвників проводили баромембранним методом при тиску від 0,1 до 1,1 МПа. Коефіцієнт затримування і питома продуктивність у модифікованих мембран для прямого ясно-червоного коливається відповідно від 37 до 99,99% і від 1,8 до 36 $\text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$. Для мембран с карбонізованими ефірами целюлози коефіцієнт затримування брильянтового зеленого варіюється від 19 до 78,5%, а питома продуктивність в залежності від тиску и часу фільтрування змінюється від 8,1 $\text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ до $\sim 1 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$.

*V.V. Goncharuk, L.V. Dubrovina, D.D. Kucheruk,
A.O. Samsoni-Todorov, V.M. Ogenko, I.V. Dubrovin*

PURIFICATION OF WATER FROM DYES WITH THE USE OF CERAMIC MEMBRANES MODIFIED BY PYROCARBON OF CARBONIZED POLYMERS

Summary

The membranes were modified of pyrocarbon by carbonization of polyisocyanate, cellulose acetate and Na-salt of carboxymethyl cellulose at 750°C. The water was purified of dyes by a baromembrane method at pressures of 0,1 to 1,1 MPa. The retention rate and the specific capacity of the modified membranes for direct scarlet vary from 37 to 99,99% and 1,8 to 36 $\text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$, respectively. For membranes with carbonized cellulose ethers the retention rate for brilliant green vary from 19 to 78,5% and the specific capacity is subject to pressure and filtration time and vary from 8,1 $\text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ to about 1 $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$.

Список использованной литературы

- [1] *Свитцов А.А.* Введение в мембранную технологию. – М.: ДеЛи-принт, 2007. – 208 с.
- [2] *Волков А.В., Корнеева Г.А., Терещенко Г.Ф.* // Успехи химии. – 2008. – **77**, №11. – С.1053–1064.
- [3] *Мулдер М.* Введение в мембранную технологию. – М.: Мир, 1999. – 489 с.
- [4] *Алексеева О.К., Амирханов Д.М.* // Рос.хим.журн. – 2004. – **48**, №5. – С. 82–89.

- [5] *Солдатов А.П., Виткина Д.Е., Школьников Е.И. и др. // Журн. физ.химии. – 2010. – 84, №6. – С. 1128 – 1134.*
- [6] *Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей. – М.: Химия, 1977. – 488с.*
- [7] *Dulneva T.Yu., Titoruk G.N., Kucheruk D.D., Goncharuk V.V. // J. Water Chem. and Technol. – 2013. – 35, N4. – P. 165 – 169.*
- [8] *Dulneva T.Yu., Kucheruk D.D., Shvidenko V.Z. et al. // Ibid. – 2014. – 36, N6. – P. 284 – 287.*
- [9] *Dulneva T.Yu., Kucheruk D.D. //Ibid. – 2005. – 27, N5. – P. 54 – 59.*
- [10] *Волочко А.Т., Подболотов К.Б., Дятлова Е.М. Огнеупорные и тугоплавкие керамические материалы. – Минск: Бел. навука, 2013. – 385*
- [11] *Саундерс Дж., Фриш К. Химия полиуретанов. – М.: Мир, 1968. – 470 с.*
- [12] *Раков Э.Г. // Рос.хим.журн. – 2004. – 48, №5. – С. 12 – 20.*
- [13] *Думарчук В.О., Ogenko V.M., Naboka O.V. et al. // J. Phys. Conf. Ser. – 2009. – 146, N012018. – P. 1 – 6.*
- [14] *Dubrovina L., Naboka O., Ogenko V. et al. // J. Mater. Sci. – 2014. – 49, N3. – P. 1144 – 1149.*
- [15] *Naboka O., Campesi R., Dolci F. et al. // Proc. 15th Europ. Conf. Comp. Mat. (ECCM15) (Venice, Italy, June 2012). – Venice, 2012. – Article ID 1052. – P. 1 – 7.*

Поступила в редакцию 06.04.2015г.