

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2019.08.102>

УДК [628.161.2: 661.871+546.72]66.067.124

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

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

E-mail: t_dulneva@ukr.net

Очищення води від сполук феруму та мангану мікрофільтраційною керамічною мембраною з глинистих мінералів

Представлено академіком НАН України В.В. Гончаруком

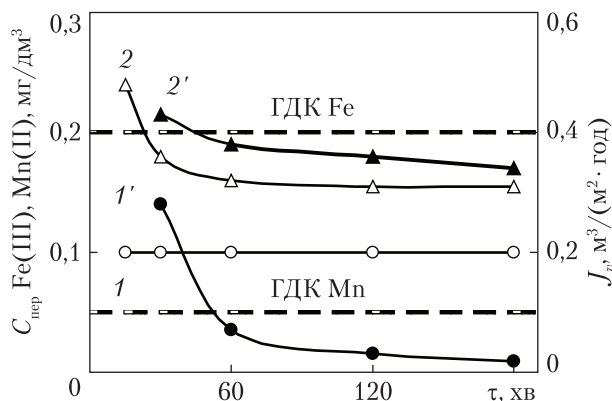
Показано високу ефективність процесів очищення води від гідроксисполук Fe(III) і Mn(II) мікрофільтраційною керамічною мембраною з глинистих мінералів та визначено їх основні закономірності. Встановлено, що використання мембрани дає змогу очистити воду від гідроксисполук Fe(III) до норм ГДК у питній воді при їх вихідній концентрації до $\sim 170,0$ мг/дм³, $pH_{вих}$ 5,0–7,5 і $P = 1,0$ МПа та питомій продуктивності мембрани $0,28$ м³/(м² · год). Очищення від гідроксисполук Mn(II) до ГДК у питній воді досягається при їх вихідній концентрації до $33,76$ мг/дм³, $pH_{вих}$ 8,3–8,4, $P = 1,0$ МПа і питомій продуктивності мембрани $0,27$ м³/(м² · год). Для забезпечення високої ефективності такого процесу необхідно попередньо модифікувати керамічну мембрану протягом $\sim 55,0$ хв гідроксисполуками Mn(II), що знаходяться у самій воді.

Ключові слова: *очищення води, мікрофільтрація, керамічна мембрана, динамічна мембрана, сполуки феруму та мангану.*

Для очищення води від різних забруднень широко використовують баромембранні методи, що пов'язано з їх високою ефективністю [1]. Для реалізації цих процесів в основному застосовують полімерні мембрани. Однак значний інтерес для цієї мети становлять мембрани з оксидної кераміки [2, 3]. Вони мають низку переваг порівняно з полімерними мембранами, а саме: міцніші, стійкіші до дії агресивних середовищ і мікроорганізмів, високих температур, просто регенеруються потоком очищеної води (пермеатом), завдяки чому мають тривалий термін експлуатації. Особливо перспективними в цьому відношенні є керамічні мембрани з дешевих природних матеріалів: кремнезему та глинистих мінералів. У роботі [4] показано високу ефективність очищення води від сполук феруму мікрофільтраційною керамічною мембраною з кремнезему, а в роботі [5] наведено результати, що свідчать про можливість досягнення гранично допустимої концентрації (ГДК) сполук Al(III) у питній воді за допомогою трубчастих мікрофільтраційних керамічних мембран із глинистих мінералів. У зв'язку з цим доцільно було дослідити можливості таких мембран для очищення води від інших забруднень, зокрема феруму та мангану, що найчастіше зустрічаються в природних водах.

© В.В. Гончарук, Т.Ю. Дульнева, Д.Д. Кучерук, 2019

Рис. 1. Значення концентрації Fe(III) і Mn(II) в пермеаті ($1 - C_{\text{пер}} \text{Fe(III)}$, $1' - C_{\text{пер}} \text{Mn(II)}$), а також питомої продуктивності J_v мембрани ($2, 2'$) залежно від тривалості τ процесу. Горизонтальні штрихові лінії відповідають ГДК Fe(III) і Mn(II) у питній воді



Ми ставили за мету дослідити ефективність очищення води від сполук феруму та мангану вітчизняною мікрофільтраційною керамічною мембраною з глинистих мінералів.

Матеріали та методи. Дослідження проведені на дослідній баромембранній установці в проточно-рециркуляційному режимі [6]. Для очищення розчинів солей $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ використані трубчасті керамічні мембрани з глинистих мінералів (ТУ У 29.2–05417348–014:2014. Мембрани керамічні “Керама”), що розроблені в Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України. Досліджувана мембрана мала робочу довжину 95 мм, зовнішній і внутрішній діаметри 11 і 5 мм відповідно. Вихідний розчин подавали вздовж зовнішньої поверхні мембрани та фільтрували в її середину з виводом пермеату з торцевого боку фільтра. Постійну температуру розчинів (20 °С) підтримували термостатом “Ultra-Thermostat Typ U 10”.

Аналіз вмісту іонів Mn(II) і Fe(III) у вихідних та очищених розчинах проводили відповідно методами атомно-абсорбційної спектроскопії на приладі С-115М [7] та колориметрії з сульфосаліциловою кислотою за допомогою фотоелектроколориметра КФК-2МП [8]. Величину рН розчинів визначали за допомогою рН-метра И-160МИ.

Як розділові параметри мембрани розраховували коефіцієнт затримки іонів (R) і її питому продуктивність (J_v) [9]:

$$R = (1 - C_{\text{пер}}/C_{\text{вих}}) \cdot 100 \%,$$

де $C_{\text{вих}}$ – вихідна концентрація іонів, мг/дм³; $C_{\text{пер}}$ – концентрація іонів в очищеному розчині (пермеаті), мг/дм³;

$$J_v = Q_{\text{пер}}/S \cdot \tau, \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год}),$$

де $Q_{\text{пер}}$ – об’єм пермеату, м³; S – робоча площа мембрани, м²; τ – тривалість експерименту, год.

Результати та їх обговорення. На рис. 1, крива 1, показано, що протягом всього часу ($\tau = 120$ хв) процесу очищення розчину солі $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ керамічною мембраною при вихідній концентрації іонів феруму ($C_{\text{вих}} \text{Fe(III)}$) 58,31 мг/дм³, рН_{вих} 7,2 і робочому тиску (P) 1,0 МПа їх концентрація в пермеаті ($C_{\text{пер}} \text{Fe(III)}$) становила $<0,1$ мг/дм³, що нижче ГДК за цими іонами у питній воді (0,2 мг/дм³) [10]. Таку високу затримувальну здатність мембрани можна пояснити стеричним механізмом її дії, який пов’язаний з різницею розмірів пор мембрани і частинок гідроксисполук Fe(III), що утворювалися при рН_{вих} 7,2. У результаті цього спочатку відбувався кольматаж пор керамічної мембрани гідроксисполуками Fe(III), а по-

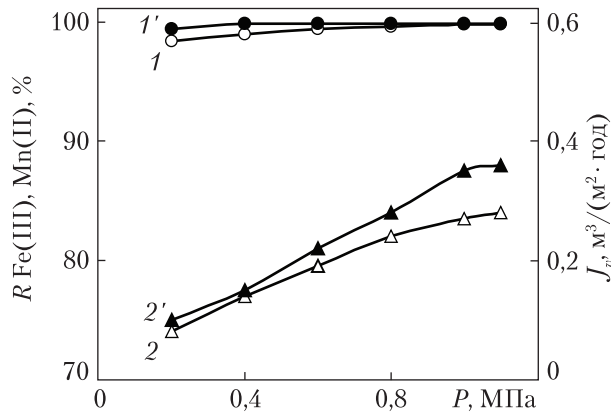


Рис. 2. Вплив робочого тиску P на значення коефіцієнтів затримки R Fe(III) (1), Mn(II) (1') та J_v (2, 2') мембрани

тім на її поверхні формувалася самоутворювана динамічна мембрана (ДМ) із цих сполук. Про це свідчать спочатку різке зменшення питомої продуктивності (J_v) мембрани, а потім (після 60 хв) вихід на стаціонарний режим (див. рис. 1, крива 2). Практично постійні значення J_v мембрани вказували на закінчення процесу формування ДМ.

За результатами очищення керамічною мембраною розчину солі $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ зі значенням $C_{вих} Mn(II) = 4,24 \text{ мг/дм}^3$, яке є характерним для підземних вод, $pH_{вих} = 8,4$ і $P = 1,0 \text{ МПа}$ встановлено (див. рис. 1, крива 1'), що спочатку концентрація Mn(II) у пермеаті ($C_{пер} Mn(II)$) різко зменшувалася і тільки після ~ 53 хв експерименту досягала ГДК за цими іонами у питній воді ($0,05 \text{ мг/дм}^3$) [10]. Слід зазначити, що досліджуваний розчин містив також як супутні $100,0 \text{ мг/дм}^3$ іонів Ca^{2+} при загальній концентрації хлоридів $182,36 \text{ мг/дм}^3$. Отримані результати свідчать про те, що для очищення підземних вод, які містять різні іони, від гідроксисполук Mn(II) до їх ГДК у питній воді необхідно попередньо ними модифікувати керамічні мембрани протягом певного часу. У цьому експерименті значення J_v мембрани були дещо більшими (див. рис. 1, крива 2'), ніж у попередньому (див. рис. 1, крива 2), очевидно, внаслідок меншої початкової концентрації гідроксисполук Mn(II) у розчині і, відповідно, менш інтенсивного формування додаткового затримувального шару у вигляді ДМ. Постійне зменшення значення J_v мембрани (див. рис. 1, крива 2') свідчить про те, що формування ДМ за час кожного експерименту не завершувалося.

На рис. 2, крива 1 показано, що зі збільшенням робочого тиску (P) в інтервалі $0,3\text{--}1,15 \text{ МПа}$ при $C_{вих} Fe(III) = 55,52 \text{ мг/дм}^3$, $pH_{вих} = 7,2$ і $\tau = 120,0$ хв значення коефіцієнта затримки R Fe(III) підвищувалося від $98,4$ до $99,8 \%$. Як видно з рис. 2, крива 1', для розчину з $C_{вих} Mn(II) = 4,24 \text{ мг/дм}^3$, $pH_{вих} = 8,4$ і $\tau = 120,0$ хв у цьому ж інтервалі P значення R Mn(II) спочатку було дещо більшим, що пов'язано з меншою концентрацією Mn(II). В обох експериментах значення J_v мембрани спочатку (до $P \sim 1 \text{ МПа}$) практично лінійно зростало, а потім цей процес уповільнювався, що свідчило про усадку її модифікаційного шару (див. рис. 2, криві 2, 2'). У випадку розчину солі $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (див. рис. 2, крива 2') значення J_v мембрани було більшим, ніж у попередньому, що можна пояснити меншою товщиною і, відповідно, меншим гідравлічним опором її модифікаційного шару. Виходячи з отриманих результатів, за робочий було прийнято тиск $P = 1,0 \text{ МПа}$.

Відомо [11], що розміри частинок гідроксисполук Fe(III) і Mn(II) залежать від значень pH розчинів. Тому доцільно було дослідити їх вплив на розділові властивості керамічної мембрани. Із рис. 3, криві 1, 1' видно, що значення R Fe(III) і R Mn(II) збільшувалися відповідно від $93,2$ до $99,8 \%$ і від $43,4$ до $99,9 \%$ з підвищенням pH розчинів від $3,9$ до $7,6$ та від $5,5$ до $8,4$ при $C_{вих} Fe(III) = 51,7 \text{ мг/дм}^3$ і $C_{вих} Mn(II) = 5,63 \text{ мг/дм}^3$, $P = 1,0 \text{ МПа}$, $\tau = 120,0$ хв (для

Рис. 3. Залежність R Fe(III) (1), Mn(II) (1') і J_v (2, 2') від рН вихідних розчинів (рН_{вих})

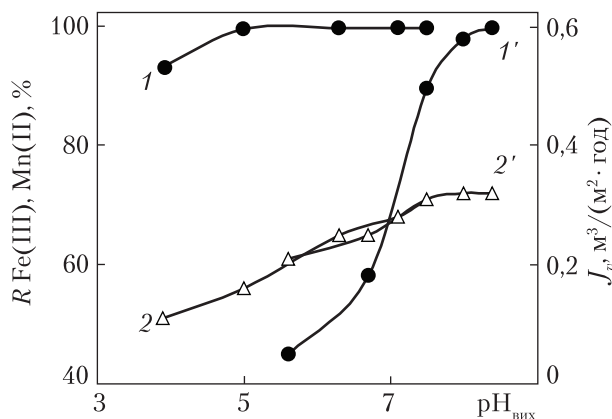
розчину солі FeCl₃ · 6H₂O) і $\tau = 150,0$ хв (для розчину солі MnCl₂ · 4H₂O). Модельний розчин солі FeCl₃ · 6H₂O містив також 80,3 мг/дм³ супутніх іонів Ca²⁺ при загальній концентрації іонів Cl⁻ 240,34 мг/дм³.

Отримані результати показали, що в очищених за даних умов розчинах концентрації Fe(III) і Mn(II) були на рівні їх ГДК (відповідно 0,2 і 0,05 мг/дм³) у питній воді [10] при рН_{вих} відповідно 5,0–7,5 і 8,2–8,4. Такі залежності можна пояснити більшим розміром частинок гідроксисполук Fe(III) порівняно з Mn(II) при однакових значеннях рН розчинів. Однак цей факт практично не впливав в обох випадках на величину J_v мембрани: при однакових рН_{вих} розчинів їх значення були близькими (див. рис. 3, криві 2, 2').

Важливо було визначити межі $C_{\text{вих}}$ Fe(III) і $C_{\text{вих}}$ Mn(II), коли доцільно використовувати керамічні мембрани (досягти ГДК за цими іонами у питній воді). Із табл. 1 видно, що у разі збільшення $C_{\text{вих}}$ Fe(III) в інтервалі 10,52–169,20 мг/дм³ (рН_{вих} 7,1–7,2, $P = 1,0$ МПа і $\tau = 120,0$ хв) значення $C_{\text{пер}}$ Fe(III) постійно було нижче (<0,1 мг/дм³), ніж ГДК феруму в питній воді. При цьому значення J_v мембрани зменшувалося внаслідок збільшення товщини модифікаційного шару і його гідравлічного опору.

З підвищенням $C_{\text{вих}}$ Mn(II) від 2,53 до 33,76 мг/дм³ (рН_{вих} 8,3–8,4, $P = 1,0$ МПа і $\tau = 120,0$ хв) дещо зростало значення $C_{\text{пер}}$ Mn(II), при цьому воно постійно залишалося нижче ГДК мангану в питній воді (табл. 2). Як і в попередньому експерименті, значення J_v мембрани послідовно зменшувалося, що можна пояснити тією ж причиною.

Таким чином, показана висока ефективність процесів очищення води від гідроксисполук Fe(III) і Mn(II) мікрофільтраційною керамічною мембраною з глинистих мінералів, що пов'язано зі стеричним механізмом її дії. Досліджено вплив різних технологічних параметрів на роздільні властивості мембрани. Встановлено, що застосування мембрани дає змогу очистити воду від гідроксисполук Fe(III) до ГДК у питній воді, якщо їх вихідна концен-



Таблиця 1. Вплив вихідної концентрації $C_{\text{вих}}$ Fe(III) на значення концентрації в пермеаті $C_{\text{пер}}$ Fe(III) і питомої продуктивності J_v мембрани

| $C_{\text{вих}}$ Fe(III), мг/дм ³ | $C_{\text{пер}}$ Fe(III), мг/дм ³ | J_v , м ³ /(м ² · год) |
|---|---|---|
| 10,52 | <0,01 | 0,43 |
| 22,74 | <0,01 | 0,41 |
| 59,31 | <0,01 | 0,31 |
| 132,63 | <0,01 | 0,30 |
| 169,20 | <0,01 | 0,28 |

Таблиця 2. Залежність значень концентрації Mn(II) у пермеаті $C_{\text{пер}}$ Mn(II) і питомої продуктивності J_v мембрани від вихідної концентрації $C_{\text{вих}}$ Mn(II)

| $C_{\text{вих}}$ Mn(II), мг/дм ³ | $C_{\text{пер}}$ Mn(II), мг/дм ³ | J_v , м ³ /(м ² · год) |
|--|--|---|
| 2,53 | 0,001 | 0,40 |
| 5,21 | 0,002 | 0,35 |
| 17,00 | 0,005 | 0,30 |
| 27,50 | 0,007 | 0,28 |
| 33,76 | 0,008 | 0,27 |

трація становить до $170,0 \text{ мг/дм}^3$, $\text{pH}_{\text{вих}}$ 5,0–7,5 і $P = 1,0 \text{ МПа}$. При цьому питома продуктивність мембрани становила $0,28 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$. Очищення від гідроксисполук Mn(II) до ГДК у питній воді можна досягти, якщо їх вихідна концентрація становить до $33,76 \text{ мг/дм}^3$, $\text{pH}_{\text{вих}}$ 8,3–8,4 і $P = 1,0 \text{ МПа}$. Для забезпечення високої ефективності останнього процесу необхідно попередньо модифікувати керамічну мембрану протягом $\sim 55,0 \text{ хв}$ гідроксисполукми Mn(II) , що знаходяться у самій воді. Питома продуктивність мембрани у цьому випадку досягала $0,27 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Пантелеев А.А., Рябчиков Б.Е., Хоружий О.В., Громов С.Л., Сидоров А.Р. Технологии мембранного разделения в промышленной водоподготовке. Москва: ДеЛи плюс, 2012. 429 с.
2. Baker R.W. Membrane technology and applications. Chichester: Wiley, 2004. 552 p.
3. Park S.H., Park Y., Lim J.-L., Kim S. Evaluation of ceramic membrane applications for water treatment plants with a life cycle cost analysis. *Desalin. Water. Treat.* 2015. **54**. P. 973–979.
4. Ратько А.И., Иванец А.И., Сахар И.О., Давыдов Д.Ю., Торопова В.В., Радкевич А.В. Задерживающая способность керамических микрофильтрационных мембран по отношению к ионам трехвалентного железа. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2012. № 5. С. 470–473.
5. Дульнева Т.Ю., Чірко́ва К.М., Кучерук Д.Д., Гончарук В.В. Очищення води від барвників модифікованими керамічними мембранами із глинистих мінералів. *Допов. Нац. акад. наук. Укр.* 2016. № 1. С. 110–116. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2016.01.110>
6. 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.
7. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. Москва: Химия, 1973. 376 с.
8. Алемасова А.С., Рокун А.Н., Шевчук И.А. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. Донецк, 2003. 327 с.
9. Кочаров Р.Г. Теоретические основы обратного осмоса. Москва: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. 143 с.
10. ДСТУ 7525: 2014. Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості. Київ, 2014. 26 с.
11. Ковалев В.В., Ковалева О.В. Теоретические аспекты электрохимической обработки воды. Кишинэу: ИПЦ Молдавского госуниверситета, 2003. 415 с.

Надійшло до редакції 01.06.2019

REFERENCES

1. Panteleev, A. A., Ryabchikov, B. E., Khoruzhy, O. V, Gromov, S. L. & Sidorov, A. R. (2012). Membrane separation technologies in industrial water treatment. Moscow: DeLi Plus (in Russian).
2. Baker, R. W. (2004). Membrane technology and applications. Chichester: Wiley.
3. Park, S. H., Park, Y., Lim, J.-L. & Kim, S. (2015). Evaluation of ceramic membrane applications for water treatment plants with a life cycle cost analysis. *Desalin. Water. Treat.*, 54, pp. 973-979.
4. Ratko, A. I., Ivanets, A. I., Sakhar, I. O., Davydov, D. Yu., Toropova, V. V. & Radkevich, A. V. (2012). The retention capacity of ceramic microfiltration membranes with respect to ferric ions. *Fizikohimiya poverhnosti i zaschita materialov*, No. 5, pp. 470-473 (in Russian).
5. Dulneva, T. Yu., Chirkova, E. N., Kucheruk, D. D. & Goncharuk, V. V. (2016). Water purification from dyes with modified ceramic clay mineral membranes. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, No. 1, pp. 110-116 (in Ukrainian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2016.01.110>
6. Dulneva, T. Yu., Titoruk, G. N., Kucheruk, D. D. & Goncharuk, V. V. (2013). Cleaning of waste water from direct dyes by the ultra- and nanofiltration ceramic membranes. *J. Water Chem. Technol.*, 35, No. 4, pp. 298-306 (in Russian).
7. Lurie, Yu. Yu. (1973). Unified methods of water analysis. Moscow: Khimiya (in Russian).
8. Alemasova, A. S., Rokun, A. N. & Shevchuk, I. A. (2003). Analytical atomic absorption spectroscopy. Donetsk (in Russian).

9. Kocharov, P. G. (2007). Theoretical Foundations of reverse osmosis. Moscow: RHTU im. D. I. Mendeleeva (in Russian).
10. DSTU 7525: 2014. Drinking water. Requirements and methods of quality control. Kyiv, 2014 (in Ukrainian).
11. Kovalev, V. V. & Kovaleva, O. V. (2003). Theoretical aspects of electrochemical water treatment. Chisinau: IPTS Moldavskogo gosuniversiteta (in Russian).

Received 01.06.2019

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

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

E-mail: t_dulneva@ukr.net

ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА МИКРОФИЛЬТРАЦИОННОЙ КЕРАМИЧЕСКОЙ МЕМБРАНОЙ ИЗ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

Показана высокая эффективность процессов очистки воды от гидроксосоединений Fe(III) и Mn(II) микрофильтрационной керамической мембраной из глинистых минералов и определены их основные закономерности. Установлено, что использование мембраны позволяет очистить воду от гидроксосоединений Fe(III) до норм ПДК в питьевой воде при их исходной концентрации до $\sim 170,0$ мг/дм³, рН_{исх} 5,0–7,5, $P = 1,0$ МПа и удельной производительности мембраны $0,28$ м³/(м² · ч). Очищение от гидроксосоединений Mn(II) до ПДК в питьевой воде достигается при их исходной концентрации до $33,76$ мг/дм³, рН_{исх} 8,3–8,4, $P = 1,0$ МПа и удельной производительности мембраны $0,27$ м³/(м² · ч). Для обеспечения высокой эффективности такого процесса необходимо предварительно модифицировать керамическую мембрану в течение $\sim 55,0$ мин гидроксосоединениями Mn(II), находящимися в самой воде.

Ключевые слова: очистка воды, микрофильтрация, керамическая мембрана, динамическая мембрана, соединения железа и марганца.

V.V. Goncharuk, T.Yu. Dulneva, D.D. Kucheruk

A.V. Dumansky Institute of Colloidal Chemistry and Water Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv

E-mail: t_dulneva@ukr.net

WATER PURIFICATION FROM IRON AND MANGANESE BY A MICROFILTRATION CERAMIC MEMBRANE OF CLAY MINERALS

The high efficiency of water purification processes from hydroxo-compounds Fe(III) and Mn(II) by a microfiltration ceramic membrane of clay minerals is shown, and their main laws are determined. It is established that, with the initial concentration of Fe(III) up to ~ 170.0 mg/dm³, pH 5.0–7.5, and $P = 1.0$ MPa, water can be purified to MPC of iron in drinking water with a specific membrane productivity of 0.28 m³/(m² · h). So, the high retention capacity of the membrane can be explained by the steric mechanism of its action, which is associated with the difference in the pore sizes of the membrane and the particles of Fe(III) hydroxo-compounds formed in the indicated pH range. Purified from hydroxo-compounds of Mn(II) to MPC, water was obtained at their initial concentration of up to 33.76 mg/dm³, pH 8.3–8.4, $P = 1.0$ MPa and the achievement of the specific performance of the membrane 0.27 m³/(m² · h). To ensure the high efficiency of this process, it is necessary to pre-modify the ceramic membrane for ~ 55.0 min by hydroxo-compounds of Mn(II) in the water itself.

Keywords: water purification, microfiltration, ceramic membrane, dynamic membrane, iron and manganese compounds.