

Дульнева Т. Ю.,  
Сіренко Л. В.,  
Чіркова К. М.

## ОЦІНКА ЕФЕКТИВНОСТІ МОДИФІКУВАННЯ КЕРАМІЧНИХ МЕМБРАН

*Ми провели теоретико-чисельну обробку значень селективності, які отримані у ході модифікування керамічної мембрани. Процес модифікування здійснювали на дослідній баромембранній установці. За результатами експериментів розраховані розділові характеристики мембрани: коефіцієнт затримки іонів кальцію і питома продуктивність мембрани. Для обробки результатів експерименту, з урахуванням ймовірності їх отримання та похибки експерименту, застосовані статистичні методи.*

**Ключові слова:** керамічна мембрана, селективність, коефіцієнт затримки, питома продуктивність, модифікування, баромембранна установка.

### 1. Вступ

Процеси розділення рідких систем відіграють важливу роль у багатьох галузях народного господарства. Для здійснення цих процесів застосовують такі методи, як перегонку і ректифікацію, екстракцію і адсорбцію. Однак найбільш універсальним методом поділу є поділ з використанням напівпроникних мембран (мембранні методи).

Розрахунки і накопичений матеріал показують, що застосування напівпроникних мембран може дати значний економічний ефект в сформованих традиційних виробництвах, відкриває широкі можливості для створення принципово нових, простих, малоенергоємних та соціально виправданих технологічних схем (особливо при поєднанні з такими широко поширеними методами поділу, як дистиляція, адсорбція, екстракція та ін.)

Таким чином, мембранні методи є перспективними практично для всіх галузей народного господарства, в яких виникає необхідність розділення, очищення та концентрування розчинів органічних або мінеральних речовин [1].

Застосування керамічних мембран для вилучення іонів кальцію є досить актуальним на сьогоднішній день, оскільки їхня регенерація здійснюється зворотним потоком фільтрату, в результаті чого не утворюються об'єми регенераційних розчинів, які потребують утилізації. Також вони придатні для очищення агресивних рідин, де полімерні мембрани не придатні.

### 2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Напівпроникна мембрана — це селективно проникний бар'єр між двома фазами. Масоперенос через мембрану ще називають проникністю і звичайно він відбувається тільки тоді, коли існує рушійна сила або, іншими словами, градієнт потенціалу будь-якого впливу на систему по обидві сторони мембрани [2].

Мікрофільтрація — найбільш вивчений процес, при якому використовуються мембрани з діаметрами пор від 0,1 до 10 мкм. У промисловості цей процес використовується для стерилізації, тобто для видалення життєздатних мікроорганізмів (наприклад, бактерій і дріжджових клітин) з водних розчинів.

МФ також використовується для виділення неживих частинок з водних і неводних суспензій. Оскільки мембрани для мікрофільтрації мають великі пори, вони надають відносно малий опір потоку, і для створення рушійної сили достатньо низького тиску ( $\approx 0,22$  МПа) [3]. У ранніх публікаціях [4] під терміном ультрафільтрація (УФ) розуміли фільтраційний поділ частинок колоїдних розмірів, тобто сучасна термінологія включає і ультрафільтрацію, і мікрофільтрацію. При ультрафільтрації дисперсійна фаза (у найбільш загальному значенні — розчинена речовина) проходить через мембрану важче, ніж розчинник. Це обумовлено рядом причин [4, 5]:

- 1) речовина адсорбується на поверхні фільтру і в його порах (первинна адсорбція);
- 2) утримується всередині пор, або виходить з них (блокування);
- 3) механічно утримується на верхній частині фільтру (просіювання).

З огляду на те що кінцевим результатом ультрафільтрації є просіювання, первинна адсорбція і блокування повинні бути по можливості усунені. Для ідеального випадку, коли адсорбція і блокування відсутні, Манегольд і Гофман визначили константу просіювання  $\Phi$  за формулою:

$$\Phi = \frac{C_f}{C_s},$$

де  $C_f$  — концентрація маленького об'єму фільтрату в даний момент часу;  $C_s$  — концентрація розчину, що фільтрується в той же момент часу.

У закритій системі  $C_f$  і  $C_s$  збільшуються в часі при  $0 < \Phi < 1$ . Кількість розчиненої речовини і розчинника, які проникають через мембрану, визначається статистично навіть у випадку великих розходжень у розмірах частинок.

Ультрафільтрація зазвичай використовується для очищення і фракціонування розчинів речовин, як синтетичних, так і біологічного походження. При ультрафільтрації домішки з низькою молекулярною масою (мікро-розчинення речовини) проникають через мембрану, в той час як макромолекули затримуються. У цьому випадку ультрафільтрація по суті є діалізом рушійної сили, в якому є різниця концентрацій.

Гіперфільтрація, або зворотний осмос, лежить в самому кінці «спектра» процесів поділу на пористих мембранах. У результаті такого розташування ГФ-мембрани характеризуються меншим розміром пор, більшою низькою пористістю і підвищеною щільністю пор в порівнянні з УФ- і МФ-мембранами. Завдяки цьому ГФ-мембрани здатні утримувати розчинені мікродомішки (включаючи іони), розмір яких менше, ніж 10 А. Невеликі розміри і молекулярна маса цих часток дають можливість оцінити навіть невисокі концентрації (у %) в мольних одиницях.

Безліч матеріалів може бути використано для отримання мембран. Існує ряд методик, які дозволяють приготувати мембрану з потрібного матеріалу. Вид застосовуваної методики в основному залежить від використовуваного матеріалу і від бажаної структури мембрани (яка в свою чергу залежить від завдання розділення). Може бути виділено три типи мембран, що розрізняються структурою і принципами поділу:

- пористі мембрани (мікрофільтрація, ультрафільтрація);
- непористі мембрани (газорозділення, первапорація);
- рідкі мембрани (транспорт з переносчиком).

Дана класифікація досить приблизна, вона дуже інформативна, оскільки пояснює розходження в структурі (морфології), транспорті та застосуванні.

Для пористих мембран розмір пор в основному визначає характеристики поділу, причому для мембранного матеріалу основну роль грає хімічна, термічна і механічна стійкість, а не потік (проникність) і селективність. З іншого боку, для непористих мембран характерні властивості матеріалу більш важливі для поділу.

Для отримання мембран можуть бути використані всі види синтетичних матеріалів від неорганічних (кераміки, скла або металів) до органічних (всі види полімерів). Основним принципом модифікування цих матеріалів є отримання необхідної структури мембрани з морфологією, відповідної даному процесу поділу. Вибір матеріалу обмежує методику приготування, одержувану морфологію мембрани і принцип поділу. Іншими словами, не всяка проблема поділу може бути вирішена за допомогою даного типу матеріалу.

Для отримання синтетичних мембран застосовується ряд різних методів. Деякі з них можуть бути використані для приготування як органічних (полімерних), так і неорганічних мембран. Найбільш важливі методи — це спікання, розтягнення (втяжка), травлення ядерних треків, вилуговування з плівки, інверсія фаз і нанесення покриттів [6].

Найбільш широке застосування баромембранні процеси знаходять при обробці води та водних розчинів, очищенні стічних вод.

Однією з актуальних проблем у водопідготовці є пом'якшення води. Перспективним методом у цьому напрямку є використання керамічних мембран. До того ж полімерні мембрани в умовах промислового використання проявляють нестабільні властивості [7]. Керамічні мембрани характеризуються високою механічною міцністю, термічною, хімічною та біологічною стійкістю [8, 9]. Крім того, їх можна неодноразово регенерувати зворотним потоком фільтрату або спеціальними миючими розчинами. Встановлено, що сама по собі керамічна мембрана майже не затримує іони кальцію. Тому мембрану модифікують шляхом пропускання крізь неї гідроксополімерних сполук алюмінію. Статистична обробка

результатів отриманих у ході експерименту дозволяє оцінити ефективність кожного етапу модифікування та порівняти їх між собою.

### 3. Мета та задачі дослідження

Неорганічні мембрани, надзвичайно стійкі до хімічного і термічного впливу. У таких мембранах розміри пор легше контролюються в процесі виробництва, таким чином досягається дуже вузький розподіл пор за розмірами.

Таким чином, метою даної роботи є: дослідження розділових характеристик вітчизняних керамічних трубчастих мембран, що модифіковані гідроксополімерними сполуками алюмінію. Задачею дослідження є порівняння селективної здатності керамічних мембран, модифікованих гідроксополімерними сполуками алюмінію в залежності від кількості проведених модифікувань.

### 4. Експериментальні дані, отримані у ході модифікування керамічної мембрани та їх обробки

Поставлена нова керамічна мікрофільтраційна трубчаста мембрана ( $X_{\text{хуст}}$ ) з оксиду алюмінію ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).

**Параметри:**  $L_{\text{роб}} = 10,0$  см,  $d_{\text{внутр}} = 0,6$  см,  $d_{\text{зовн}} = 1,2$  см.

**Підкладка та робочий шар:**  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , середній діаметр пор робочого шару 0,72–0,75 мкм, підкладки — 5,3–5,5 мкм.

**Розрахунок продуктивності:**

$$S = \pi \cdot d \cdot L = 3,14 \cdot 1,2 \cdot 10,0 = 37,68 \text{ см}^2 = 3,768 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2, \quad (1)$$

$$J_V = \frac{\Delta V \cdot 10^{-6} \text{ м}^3}{3,77 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2 \cdot 1,67 \cdot 10^{-2} \text{ год}} = \frac{\Delta V \cdot 10^{-6} \text{ м}^3}{6,296 (\text{м}^2 \cdot \text{год})}. \quad (2)$$

**Розрахунок селективності:**

$$R = \left( 1 - \frac{C(\text{Ca}^{2+})}{C_{\text{вих}}(\text{Ca}^{2+})} \right) \cdot 100 \%. \quad (3)$$

Фільтрування розчину  $\text{CaCl}_2$  ( $\text{Ca}^{2+}$  100 мг/дм<sup>3</sup>,  $\text{CaCl}_2$  276,9 мг/дм<sup>3</sup>) зверху через нову Хустку МФ мембрану.

За даними, отриманими в ході експерименту, було розраховано значення селективності (табл. 1).

Таблиця 1

Результати експерименту

Тиск, атм (МПа)	Час відбору проб, хв	Концентрація $\text{Ca}^{2+}$ , мг/дм <sup>3</sup>	Продуктивність		Селективність %
			мл/хв	м <sup>3</sup> /м <sup>2</sup> ·год	
І-е модифікування розчином $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{Al}^{3+}$ — 100 мг/дм <sup>3</sup> , $\text{pH}_{\text{вих}} 4,1 \rightarrow 4,8$ ) + $\text{Ca}^{2+}_{\text{вих}} 106,212$ мг/дм <sup>3</sup>					
7,0 (0,7)	1	106,212	5,5	0,087	—
	15	—	4,7	0,075	—
	30	—	3,5	0,056	—
	60	56,112	2,45	0,039	47,17
	90	—	2,0	0,032	—
	120	46,76	2,0	0,032	56,0
	150	—	2,0	0,032	—
180	42,585	2,0	0,032	60,0	

Закінчення табл. 1

Тиск, атм (МПа)	Час відбору проб, хв	Концентрація $\text{Ca}^{2+}$ , мг/дм <sup>3</sup>	Продуктивність		Селективність %
			мл/хв	м <sup>3</sup> /м <sup>2</sup> ·год	
II-е модифікування розчином $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{Al}^{3+}$ — 100 мг/дм <sup>3</sup> , рН <sub>вих</sub> 4,2 → 5,2) + $\text{Ca}^{2+}$ 114,228 мг/дм <sup>3</sup>					
7,0 (0,7)	1	114,228	2,0	0,032	—
	15	—	1,8	0,029	—
	30	—	1,8	0,029	—
	60	46,092	1,8	0,029	59,65
	120	46,092	1,8	0,029	59,65
	180	42,585	1,8	0,029	62,7
III-е модифікування розчином $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{Al}^{3+}$ — 100 мг/дм <sup>3</sup> , рН <sub>вих</sub> 4,0 → 4,8) + $\text{Ca}^{2+}$ 110,22 мг/дм <sup>3</sup>					
7,0 (0,7)	1	110,22	1,8	0,029	—
	15	—	1,8	0,029	—
	30	—	1,8	0,029	—
	60	44,2	1,6	0,025	59,9
	90	—	1,6	0,025	—
	120	42,08	1,6	0,025	61,8
	180	42,08	1,6	0,025	61,8
IV-е модифікування розчином $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ( $\text{Al}^{3+}$ — 100 мг/дм <sup>3</sup> , рН <sub>вих</sub> 4,3 → 4,8) + $\text{Ca}^{2+}$ 110,22 мг/дм <sup>3</sup>					
7,0 (0,7)	1	110,22	1,8	0,029	—
	15	—	1,6	0,025	—
	30	—	1,6	0,025	—
	60	44,088	1,6	0,025	60,0
	90	—	1,6	0,025	—
	120	38,076	1,6	0,025	65,5
	180	38,076	1,6	0,025	65,5

Проведені дослідження крім експериментальної частини включають в себе теоретико-чисельну обробку даних. Значення селективності  $R$  розраховується на основі величин вихідної та кінцевої концентрації іонів  $\text{Ca}^{2+}$ , які є результатами вимірювання. Визначення цих величин пов'язане з похибками експерименту, тому похибка розрахованих значень селективності включає в себе похибки величин, що входять в розрахункову формулу, а отримані величини селективності  $R$  не співпадають з істинними їх значеннями, а є лише оціночними  $R \pm \epsilon$  (де  $\epsilon$  — похибка експерименту).

Висновки відносно ступеня достовірності експериментальних результатів коректні лише тоді, якщо вони узгоджені з ймовірністю отримання цих результатів. Результат тим достовірніший, чим більша ймовірність його отримання. Тому представлення величини  $R$  у вигляді  $R \pm \epsilon$ , без зазначення ймовірності отримання результату, не дає ніякої інформації стосовно його достовірності. З урахуванням похибки апарату і похибки при титруванні, довірча ймовірність  $p$  приймається рівною 0,9, цьому значенню  $p$  відповідають довірчі інтервали можливих відхилень отриманих результатів.

Для обробки результатів експерименту, з урахуванням ймовірності їх отримання та похибки експерименту, застосуємо статистичні методи. Результати обчислень,

за отриманими даними в ході експерименту, представимо у вигляді елементів сукупності (варіант) —  $R = \{x_1, x_2, \dots, x_n\}$  — значення варіант вибірки (селективність у відсотках після трьох годин роботи установки при тиску в 7 атм) (табл. 2).

Таблиця 2

Селективність після трьох годин роботи				
$x_i$	60	61,8	62,7	65,5

Для оцінки точності вимірювань використовуються інтервали, в межах яких може знаходитися з деякою ймовірністю величина, яка вимірюється [10]. Тому для порівняння отриманих результатів будемо довірчий інтервал для середнього значення величини селективності у межах представленої вибірки малого об'єму:

$$\left[ \bar{x}_B - \frac{t_y S}{\sqrt{n}}; \bar{x}_B + \frac{t_y S}{\sqrt{n}} \right]; \quad (4)$$

$$\left[ 4,26 - \frac{2,33 \cdot 2,29}{\sqrt{4}}; 4,26 + \frac{2,33 \cdot 2,29}{\sqrt{4}} \right];$$

$$[62,5 - 2,69; 62,5 + 2,69];$$

$$[59,81; 65,19],$$

де  $\bar{x}_B$  — вибіркове середнє, яке розраховується за наступною формулою:

$$\bar{x}_B = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = 62,5, \quad (5)$$

де  $S$  — виправлене середньоквадратичне відхилення, що визначається за формулою:

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}_B)^2} = 2,29, \quad (6)$$

де  $t_y$  — випадкова величина що має розподіл Стюдента з  $k = n - 1$  степенями свободи:

$$t_y(k = n - 1; \alpha) = t_y(3; 0,10) = 2,35, \quad (7)$$

де  $t_y$  визначається за таблицею Стюдента при заданій довірчій ймовірності  $p$  ( $p = 1 - \alpha$ ) або рівні значущості  $\alpha$ .

## 5. Висновки

Отримання результатів вимірювання пов'язане з похибками, які можуть бути наслідком недосконалої як методики вимірювання, так і міри. В підсумку результат вимірювання не співпадає з істинним значенням вимірюваної величини, а представляє лише її оцінку. Тому доцільним для обробки результатів вимірювань є застосування статистичних методів. Для оцінки точності вимірювань використовуються інтервали, в межах яких може знаходитися з деякою ймовірністю величина, яка вимірюється.

Досліджено зі збільшенням кількості модифікування керамічної мембрани від одного до чотирьох значень коефіцієнта затримання іонів кальцію зросло від 60 до 65,5.

Таким чином, з ймовірністю  $p = 0,9$  можна стверджувати, що перші три значення селективності є однаковими, вони входять до визначеного довірчого інтервалу, ефективність четвертого модифікування мембрани є найбільшою, оскільки вона не покривається визначеним інтервалом. Подальше модифікування мембрани не є доцільним, тому що значення продуктивності, які є одними з визначальних факторів на промислому рівні, будуть занадто малими. Це пов'язано із зменшенням густини розчину, що є результатом зниження температури вихідного розчину  $\text{CaCl}_2$  та збільшення товщини динамічної мембрани, що утворюється в процесі модифікування.

### Література

1. Дытнерский, Ю. И. Баромембранные процессы. Теория и расчет [Текст] / Ю. И. Дытнерский. — М.: Химия, 1986. — 272 с.
2. Свитцов, А. А. Введение в мембранные технологии [Текст] / А. А. Свитцов. — М.: ДеЛипринт, 2006. — 208 с.
3. Kesting, R. Synthetic polymeric membranes: a structural perspective [Text] / R. Kesting. — Wiley, 1985. — 348 p.
4. Ferry, J. Ultrafilter Membranes and Ultrafiltration [Text] / J. Ferry // Chem. Rev. — 1936. — Т. 18, № 3. — Р. 373–455.
5. Tuwiler, S. Diffusion and membrane technology [Text] / S. Tuwiler. — New York: Reinhold, 1962. — 421 p.
6. Mulder, M. Basic Principles of Membrane Technology [Text] / M. Mulder. — Second Edition. — Springer, 1996. — 564 p.
7. Дульнева, Т. Ю. Очистка воды от красителей керамическими мембранами, модифицированными глинистыми минералами [Текст] / Т. Ю. Дульнева, Д. Д. Кучерук // Химия и технология воды. — 2005. — Т. 27, № 5. — С. 496–504.
8. Luyten, J. Thesis 6th International Conference on inorganic membranes [Text] / J. Luyten. — Montpellier, France, 2000. — P. 2.
9. Van Gestel, T. Thesis 6th International Conference on inorganic membranes [Text] / T. Van Gestel, C. Vandecasteele, J. Schaep. — Montpellier, France, 2000. — P. 107.
10. Сіренко, Л. В. Екологія та охорона навколишнього середовища [Текст] : методичні вказівки до виконання курсової роботи з дисципліни «Методи математичної статистики в екології» для студентів спеціальностей 7.04010601; 8.04010601 / Л. В. Сіренко. — К.: ФОП Бубон О. І., 2012. — 20 с.

### ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН

Мы провели теоретико-численную обработку значений селективности, полученные в ходе модификации керамической мембраны. Процесс модифицирования осуществляли на испытательной баромембранной установке. По результатам экспериментов рассчитаны разделительные характеристики мембраны: коэффициент задержки ионов кальция и удельная производительность мембраны. Для обработки результатов эксперимента, с учетом вероятности их получения и погрешности эксперимента, применены статистические методы.

**Ключевые слова:** керамическая мембрана, селективность, коэффициент задержки, удельная производительность, модифицирование, баромембранная установка.

*Дюльнева Татьяна Юрьевна, кандидат химических наук, научковый сотрудник, відділ каталітичної очистки води, Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського НАН України, Київ, Україна, e-mail: t\_dulneva@ukr.net.*

*Сіренко Людмила Вікторівна, кандидат технічних наук, кафедра екології та технології рослинних полімерів, Національний технічний інститут України «Київський політехнічний інститут», Україна, e-mail: L\_sirenko@mail.ru.*

*Чиркова Катерина Миколаївна, кафедра екології та технології рослинних полімерів, Національний технічний інститут України «Київський політехнічний інститут», Україна, e-mail: bogdana05@mail.ru.*

*Дюльнева Татьяна Юрьевна, кандидат химических наук, научный сотрудник, отдел каталитической очистки воды, Институт коллоидной химии и химии воды им. А. В. Думанского НАН Украины, Киев, Украина.*

*Сіренко Людмила Вікторівна, кандидат технічних наук, кафедра екології та технології рослинних полімерів, Національний технічний інститут України «Київський політехнічний інститут», Україна.*

*Чиркова Катерина Миколаївна, кафедра екології та технології рослинних полімерів, Національний технічний інститут України «Київський політехнічний інститут», Україна.*

*Dulneva Tatiana, A. V. Dumansky Institute of Colloid Chemistry and Water Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine, e-mail: t\_dulneva@ukr.net.*

*Syrenko Lyudmila, National Technical Institute of Ukraine «Kyiv Polytechnic Institute», Ukraine, e-mail: L\_sirenko@mail.ru.*

*Chirkova Ekaterina, National Technical Institute of Ukraine «Kyiv Polytechnic Institute», Ukraine, e-mail: bogdana05@mail.ru*