

Antonenko L. P., Khovrenko O. V., Ploskonos V. H., Linovetska V. M.
USING A MODIFIED STARCH GLUE IN FLUTING PRODUCTION

It is proved that with the increase of nitrogen content in starch adhesives, cationated by epoksi-propil-triethanol-ammonia-chloride, they are better kept on the fiber, which in turn leads to both decrease in the starch content and turbidity of the sub grid water and increase physical and chemical characteristics of the paper more than two times. So it is proved that the referred measures are affected by the injection site of the starch glue (during grinding or low tide). Microbiological research of the considered variants of the sub grid water on the tenth day after production of castings showed that introduction of starch glue during grinding is favorable for the bacteria development. From experimental data mathematical treatment of results is done. The mathematical models describe probed process adequately and also optimization is done on the method of organization of the difficult systems on the basis of group account of arguments are got.

Keywords: glue, starch, fluting, modification, waste paper.

References

1. Marceva T. Vosstanovlenaja bumaga: problemy i puti reshenija [The restored paper: problems and solutions] / T. Marceva // Makulatura. – 2009. – № 2. – S. 12-19.
2. Honimen Dzh. Uspehi himii celljulozy i krahmala [Successes of chemistry of cellulose and starch] / Dzh. Honimen. – M. : Izd-vo inostr. lit., 1962. – 444 s.
3. Pat. 678636, Switzerland. Verfahren zum zeimen von papier oder karton / Mori Peter Werner. – Publ. 07.05.91.
4. Pljudek-Fabini R. Organicheskiy analiz [Organic analysis] / R. Pljudek-Fabini, T. Bejrih ; per. s nem. – L. : Himija, 1981. – 624 s.
5. Osnovy bioheokhimii [Bases of biogeochemistry] : metod. vkazivky do vykonannia laboratornykh robit / ukl. T. O. Shablii, A. D. Krysenko, T. V. Krysenko, R. V. Serbina. – K. : Politekhnika, 2003. – Ch. 1. – 44 s.

УДК 628.3-66.081.6:542.87

КУЧЕРУК Д. Д.¹, д.х.н.; ДУЛЬНЕВА Т. Ю.¹, к.х.н.; РЕДЬКОВИЧ В. І.², магістр.
¹Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського НАН України, м. Київ
²Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

ЕЛЕКТРОБАРОМЕМБРАННЕ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД ІОНІВ Zn^{2+} ІЗ СУПУТНІМ ВИДІЛЕННЯМ ВОДНЮ ТА ЛУГУ

Розроблено екологічно безпечний високоефективний процес очищення води електробаромембранним методом за допомогою трубчастої титанової мембрани, що є катодом, від іонів Zn^{2+} з одночасним виділенням водню та луку. Показано, що при розташуванні анода зовні трубки, густині струму $152,4 \text{ A/m}^2$, робочому тиску $0,1 \text{ МПа}$, концентрації іонів Zn^{2+} у вихідному розчині 40 мг/дм^3 коефіцієнт затримання іонів Zn^{2+} становив $98,0 \%$.

Ключові слова: очищення води, одержання водню та луку, електробаромембранний метод, титанова мембрана.

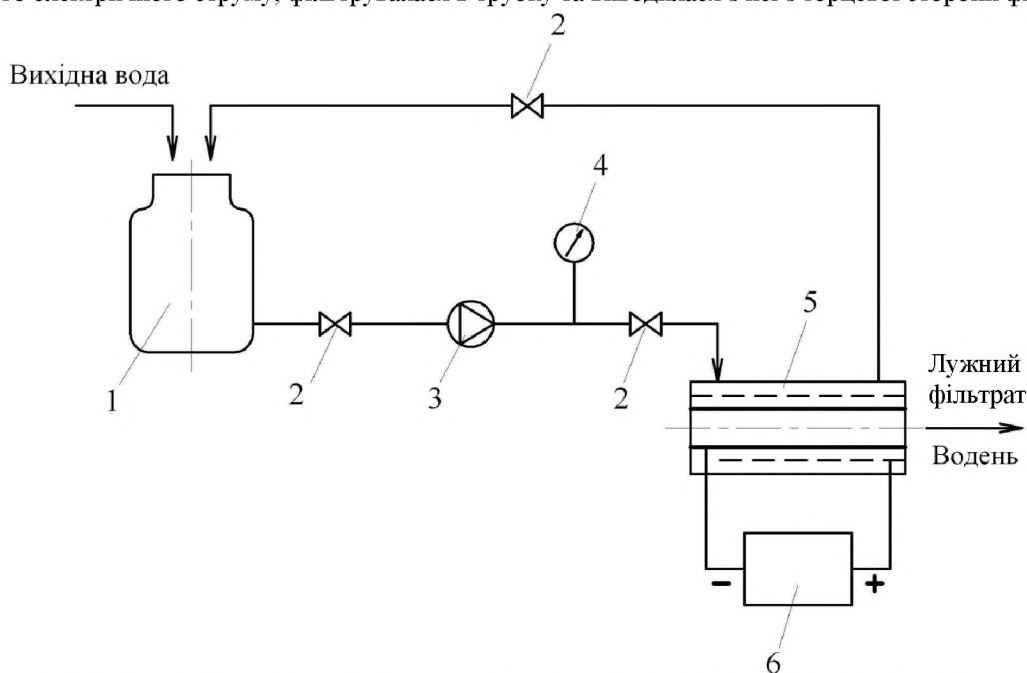
Постановка проблеми. Однією з актуальних задач сьогодення є пошук альтернативних екологічно чистих джерел енергії, одним із яких може стати водень. Не менш важливим є очищення промивних вод гальванічних виробництв, для чого застосовують, зокрема, електробаромембранне розділення на пористих металевих трубках, стійких до хімічного, біологічного, термічного впливу й таких, що легко регенеруються зворотним потоком води або повітря.

Аналіз попередніх досліджень. Дослідження, проведені в ІКХХВ НАН України [1-3], свідчать про перспективність використання електробаромембранного методу для очищення стічних вод. Досягти цього можна, використовуючи титанові трубчасті мембрани як катоди. За катодної поляризації пористої металеві трубки у воді, що містила іони Zn^{2+} , на поверхні катоду відбувалося осадження гідроксиду цинку

з відведенням лужного фільтрату. Електроліз води супроводжувався виділенням на катоді газоподібного водню, який у подальшому можна використати як паливо [4].

Метою статті є дослідження фізико-хімічних закономірностей процесу очищення води від іонів Zn^{2+} із супутнім одержанням водню й лугу електробаромембранним методом.

Виклад основного матеріалу. Дослідження проводили на лабораторній електробаромембранній установці, що працювала в проточно-рециркуляційному режимі і складалася з ємності для вихідного розчину, насоса, манометра, регульовальних вентилів, водопровідних полімерних трубок, комірки з органічного скла із металевою мембраною, що є катодом, і джерела постійного електричного струму Power Supply 60U15A (рис. 1). Спіралеподібний анод із платини, розташований всередині комірки зовні трубки-катода, відділений від неї капроновою сіткою. Вихідну воду подавали під тиском зовні трубки в один кінець корпусу комірки, а виводили – з протилежного його кінця, використовуючи рециркуляційний режим. Вода, протікаючи вздовж зовнішньої поверхні трубчастої мембрани-катода, що перебувала в полі постійного електричного струму, фільтрувалася в трубку та виводилася з неї з торцевої сторони фільтра.



1 – збірник вихідного розчину; 2 – вентиль; 3 – насос діафрагмовий; 4 – манометр;
5 – комірка з пористою титановою трубкою-катодом; 6 – джерело постійного струму

Рис. 1 – Схема лабораторної електробаромембранної установки на основі титанової мембрани

Завдяки електролізу води та виділення лугу в прикатодному просторі титанової мембрани утворювалися гіроксосополуки важких металів, стосовно яких мембрана проявляла більшу селективність, ніж до самих іонів. При цьому на катоді виділявся водень, який під дією тиску разом з лужним фільтратом проходив крізь мембрану. Одержаний водень збирали в ємність з водяним затвором. Розділення водню і фільтрату дозволяло одночасно одержувати паливо та очищену від іонів металів воду (лужний розчин). Водень можна використовувати, наприклад, у локальних енергетичних установках, а лужний розчин – у технологічному циклі для знежирення деталей або для інших технологічних потреб.

Використовували вітчизняну мікрофільтраційну мембрану – пористу трубку зі спеченого титану. Робоча зовнішня поверхня трубки становила $0,656 \text{ дм}^2$, довжина – 190 мм, зовнішній і внутрішній діаметри відповідно – 12 і 8 мм. Густина струму розраховували стосовно зовнішньої (робочої) поверхні мембрани. Після кожного експерименту здійснювали очищення мембрани-катода зворотнім потоком дистильованої води, підкисленої HNO_3 .

За експериментальними даними визначені характеристики титанової мембрани: коефіцієнт затримання R , %, і питома продуктивність за водою J_v , $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ [5]. Модельні розчини $ZnCl_2$ було приготовлено на водопровідній воді з $20 \dots 60 \text{ мг/дм}^3$ іонів Zn^{2+} , що відповідало їх вмісту в промивних водах галь-

ванічних виробництв. Аналіз вмісту йонів Zn^{2+} у розчинах проводили атомно-абсорбційним методом на спектрофотометрі (ААС) З-С-115-М1 [6].

За густини струму $152,4 \text{ А/м}^2$, тиску $0,1 \text{ МПа}$, температури $24...25 \text{ }^\circ\text{C}$ і концентрації йонів Zn^{2+} 40 мг/дм^3 у вихідному розчині рН $6,90...7,10$ титанова мембрана виявляла високу затримувальну здатність до гідроксосполук цинку (98 %), які утворювалися в лужному середовищі поблизу катода (рис. 2). Значення R цих сполук від тривалості очищення змінювалися незначно, що можна пояснити відсутністю впливу закупорювання пор мембрани на її затримувальну здатність. При цьому рН концентрату й фільтрату змінювалися в інтервалах $6,0...6,7$ і $11,65...12,10$ відповідно, а електрична напруга збільшувалася від $35,2$ до $55,4 \text{ В}$.

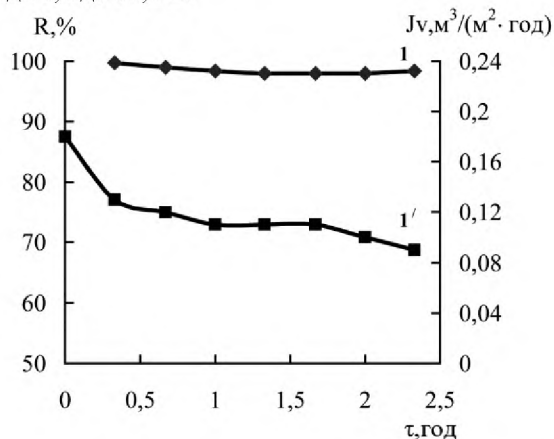


Рис. 2 – Залежності $R = f(\tau)$ за йонами Zn^{2+} (I) і $J_v = f(\tau)$ за водою (I')

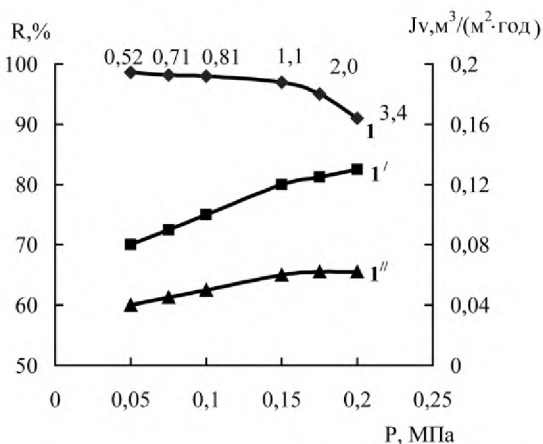


Рис. 3 – Залежності $R = f(P)$ за йонами Zn^{2+} (I) і $J_v = f(P)$ за водою (I') та воднем (I'')

Аналізуючи криву питомої продуктивності мембрани по воді (рис. 2, I'), можна відзначити, що від початку експерименту (крапка на ординаті відповідає питомій продуктивності мембрани при фільтруванні зазначеного розчину під тиском $0,1 \text{ МПа}$ без накладання електричного поля) до першої крапки відбору проби ($0,33 \text{ год}$) вона різко знижувалася. Такий характер кривої очевидно пов'язаний з тим, що за цей час відбувалося закупорювання пор титанової трубки, а потім на її поверхні формувалася динамічна мембрана з нерозчинних гідроксосполук цинку. Подальше зниження питомої продуктивності можна пояснити тим, що відбувалося поступове підвищення гідравлічного опору динамічної мембрани за рахунок збільшення товщини шару осаду.

Дослідження за концентрації йонів Zn^{2+} у вихідному розчині 40 мг/дм^3 , тривалості експерименту 2 год. , густини струму $152,4 \text{ А/м}^2$ і різного робочого тиску P свідчать, що з його зростанням з $0,1$ до $0,15 \text{ МПа}$ затримувальна здатність за йонами Zn^{2+} зменшилася від $98,2$ до $96,9 \%$ (рис. 3, I). Із подальшим підвищенням тиску значення R різко знижувалося. Такий характер кривої можна пояснити посиленням впливу концентраційної поляризації. Біля крапок, що визначають значення R , наведено залишкові концентрації йонів Zn^{2+} , мг/дм^3 , у фільтратах. Ці концентрації відповідають гранично допустимій концентрації (ГДК) йонів Zn^{2+} ($0,9 \text{ мг/дм}^3$) у стічних водах підприємств, що надходять у систему каналізації м. Києва [7] тільки за робочого тиску $0,05...0,1 \text{ МПа}$.

Питома продуктивність за водою (рис. 3, I') з підвищенням тиску зростала майже лінійно. Меншою мірою зростала продуктивність мембрани за воднем (рис. 3, I''), що можна пояснити підвищенням сили його продавлювання крізь мембрану.

Виходячи з отриманих результатів, робочим тиском обрано $0,1 \text{ МПа}$. Цей тиск дозволяє одержати фільтрат, що за вмістом йонів Zn^{2+} відповідає ГДК, який можна використовувати як луг, і забезпечує прийнятну продуктивність мембрани за водою й воднем.

Зі збільшенням концентрації йонів Zn^{2+} у вихідному розчині від 20 до 40 мг/дм^3 за сталої густини струму $152,4 \text{ А/м}^2$, тривалості експерименту $2,0 \text{ год.}$ і робочого тиску $0,1 \text{ МПа}$ затримувальна здатність майже не змінювалася (рис. 4, I). Подальше підвищення концентрації йонів Zn^{2+} зменшувало R , оскільки підвищувався вплив концентраційної поляризації. Продуктивність мембрани за водою і воднем (рис. 4, I' і I'') за умов експерименту майже не залежала від концентрації йонів Zn^{2+} у змінюваному інтервалі.

Вибір робочої концентрації іонів Zn^{2+} у вихідному розчині ($40,0 \text{ мг/дм}^3$) обумовлений тим, що за цього значення спостерігалися прийнятна продуктивність мембрани ($0,096 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$), найвище значення $R = 98,0 \%$ і залишкова концентрація йонів Zn^{2+} у фільтраті ($0,81 \text{ мг/дм}^3$), що нижча, аніж ГДК.

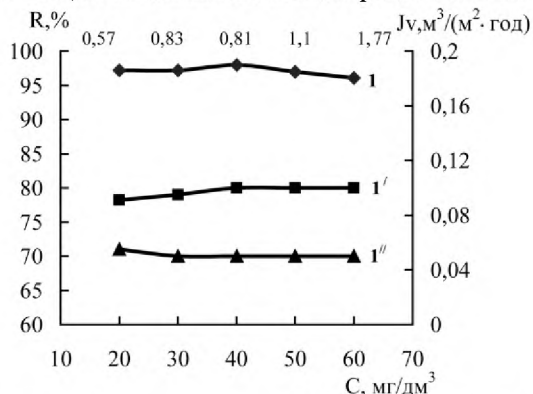


Рис. 4 – Залежності $R = f(C)$ за йонами Zn^{2+} (1) і $J_v = f(C)$ за водою (1') та воднем (1'')

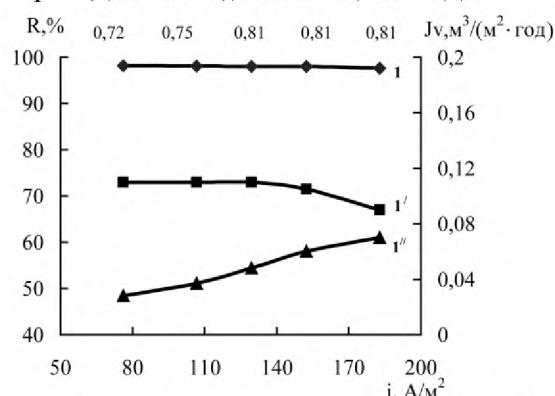


Рис. 5 – Залежності $R = f(i)$ за йонами Zn^{2+} (1) і $J_v = f(i)$ за водою (1') та воднем (1'')

За концентрації йонів Zn^{2+} у вихідному розчині $40,0 \text{ мг/дм}^3$, тривалості експерименту 2,0 год і робочого тиску 0,1 МПа затримувальна здатність мембрани майже не залежить від густини струму (рис. 5, 1).

Питома продуктивність мембрани за водою (рис. 5, 1') із зростанням густини струму дещо зменшувалася, що можна пояснити підвищенням гідравлічного опору мембрани внаслідок збільшення її товщини. Питома продуктивність за воднем (рис. 5, 1'') зростала майже лінійно завдяки збільшенню рушійної сили процесу. Залишкова концентрація йонів Zn^{2+} у фільтраті відповідала ГДК за всіх досліджених густин струму. Утім, оскільки за густини струму $152,4 \text{ А/м}^2$ мембрана виявляла найбільшу продуктивність за водою й прийнятну – за воднем ($0,096$ і $0,059 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$, відповідно), то її було обрано як робочу.

Висновки. Доведено високу ефективність очищення води від іонів Zn^{2+} із супутнім виділенням водню та луку електробаромембранним розділенням на титановій мембрані-катоді. Визначено основні робочі параметри процесу, що забезпечують очищення води від іонів Zn^{2+} до ГДК: робочий тиск – 0,1 МПа, густина струму – $152,4 \text{ А/м}^2$, концентрація іонів Zn^{2+} у вихідному розчині – 40 мг/дм^3 . При цьому досягнуто такі результати: коефіцієнт затримання – 98 %; залишкова концентрація йонів у фільтраті – $0,81 \text{ мг/дм}^3$; питома продуктивність мембрани за водою і воднем – $0,096$ і $0,053 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$; рН фільтрату – 11,65...12,10.

Список використаної літератури

1. Гончарук В. В. Очищення стічних вод модифікованими неорганічними мембранами / В. В. Гончарук, Д. Д. Кучерук, Т. Ю. Дульнева // Доповіді національної академії наук. – 2009. – № 2. – С. 190–195.
2. Пат. 82300 Україна, МПК С 02 F 1/46 В 01 D 39/20. Спосіб очищення води від важких металів / В. В. Гончарук, Т. Ю. Дульнева, Д. Д. Кучерук. – Опубл. 25.03.08, Бюл. № 6.
3. Гончарук В. В. Очистка воды от гидроксокомплексов тяжелых металлов электромикрофильтрацией при помощи неорганических мембран / В. В. Гончарук, Д. Д. Кучерук, Т. Ю. Дульнева // Химия и технология воды. – 2010. – Т. 32. – № 2. – С. 173–182.
4. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия / Л. И. Антропов. – М. : Высш. шк., 1975. – 500 с.
5. Брык М. Т. Ультрафильтрация / М. Т. Брык, Е. А. Цапюк. – К. : Наук. думка, 1989. – 228 с.
6. Брицке М. Р. Атомно-абсорбционный спектроскопический анализ / М. Р. Брицке. – М. : Химия, 1982. – 223 с.
7. Правила приймання стічних вод підприємств у систему каналізації м. Києва : затв. розпорядженням Київ. міськ. держ. адміністрації від 18.06.03 № 1073. – К. : КМДА, 2003. – 20 с.

Надійшла до редакції 21.03.2012.

Kucheruk D. D., Dulneva T. Yu., Redkovych V. I.

WATER PURIFICATION FROM IONS Zn^{2+} BY ELECTRICAL MEMBRANE METHOD WITH PRODUCTION OF HYDROGEN AND ALKALI

The ecologically safe high-effective process of water treatment was developed by membrane method by means of tubular titanitic membrane, being a cathode, from the ions Zn^{2+} with the simultaneous selection of hydrogen and lye. It is shown that at the location of anode outside of tube, closeness of current $152,4 A/m^2$, working pressure $0,1 MPa$, concentrations of ions Zn^{2+} in initial solution $40 mg/dm^3$ coefficient of delay of ions Zn^{2+} made $98,0\%$.

Keywords: *water treatment, receipt of hydrogen and lye, elektrobaromembrane method, titanitic membrane.*

References

1. *Honcharuk V. V. Ochyshchennia stichnykh vod modyfikovanyimi neorganichnyimi membranami [Cleaning of flow waters by the modified inorganic membranes] / V. V. Honcharuk, D. D. Kucheruk, T. Yu. Dulneva // Dopovidi natsionalnoi akademii nauk. – 2009. – No 2. – P. 190-195.*
 2. *Pat. 82300 Ukraine, IPC C 02 F 1/46 V 01 D 39/20. Sposib ochyshchennia vody vid vazhkykh metaliv [A method of water treatment is from heavy metals] / V. V. Honcharuk, T. Yu. Dulneva, D. D. Kucheruk. – Opubl. 25.03.08, Biul. No. 6.*
 3. *Goncharuk V. V. Ochistka vody ot gidroksosokompleksov tzhelykh metallov jelektromikrofil'traciej pri pomoshhi neorganicheskikh membran [Water purification from hydroxocomplexes of heavy metals by the inorganic membranes for electric microfiltration] / V. V. Goncharuk, D. D. Kucheruk, T. Yu. Dul'neva // Himija i tehnologija vody. – 2010. – T. 32/ – No 2. P. 173-182.*
 4. *Antropov, L. I. Teoreticheskaja jelektrohimiya [Theoretical electrochemistry] / L. I. Antropov. – M. : Vysshaja shkola, 1975. – 500 p.*
 5. *Bryk M. T. Ul'trafil'tracija [Ultrafiltration] / M. T. Bryk, E. A. Capjuk. – K. : Nauk. dumka, 1989. – 228 p.*
 6. *Bricke M. R. Atomno-absorbcionnyj spektroskopicheskij analiz [Nuclear-absorbing spectroscopic analysis] / M. R. Bricke. – M. : Himija, 1982. – 223 p.*
 7. *Pravyla pryimannia stichnykh vod pidpriemstv u systemu kanalizatsii m. Kyieva [Rules of collecting of industrial wastewater in the sewer system of Kyiv] : zatv. rosporiadzhenniam Kyevskoi misk. derzh. administratsii 18.06.03, No 1073. – K. : KMDA, 2003. – 20 p.*
-