

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2019.12.108>

УДК 628.161.2:546.72+66.081.6

Т.Ю. Дульнева, Д.Д. Кучерук,

О.С. Ієвлєва, В.В. Гончарук

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

E-mail: t_dulneva@ukr.net

Очищення води від гідроксисполук феруму деревною мембраною

Представлено академіком НАН України В.В. Гончаруком

Робота присвячена розробці деревних мембран, які можуть бути ефективною альтернативою мембранам з традиційних матеріалів — полімерів та кераміки. Деревні мембрани виготовляються з природної екологічно чистої, відновлюваної, недорогої, доступної сировини, що легко утилізується. Встановлено, що розмір пор деревини відповідає середньому розміру пор мікрофільтраційної мембрани. Досліджено процес очищення води від гідроксисполук Fe(III) деревною мембраною і показана його висока ефективність у випадку фільтрування води крізь зовнішню поверхню мікрофільтраційної трубчастій деревній мембрані, що обумовлено стеричним механізмом її дії та формуванням на її поверхні додаткового затримувального шару у вигляді динамічної мембрани із гідроксисполук Fe(III). Вивчено вплив різних фізико-хімічних факторів на затримувальну здатність мембрани та визначені її технологічні параметри. Найбільше значення коефіцієнта затримки Fe(III) (99,9 %) встановлено при вихідній концентрації Fe(III) до 340,2 мг/дм³, рН_{вих} 7,0–8,0, робочому тиску 1,0 МПа і питомій продуктивності мембрани 0,05–0,08 м³/(м² · год). За цих умов значення концентрації пермеату Fe(III) було нижчим, ніж ГДК Fe(III) у питній воді. Додавання до розчину, що містить гідроксисполук Fe(III), суміші іонів Cl⁻, HCO₃⁻ і SO₄²⁻ (по 200 мг/дм³ кожного) практично не впливало на розділові властивості мембрани. Відзначено, що у разі фільтрування розчину крізь внутрішню поверхню трубчастій деревній мембрані значення її питомої продуктивності різко зросло, однак зменшувалась її затримувальна здатність.

Ключові слова: очищення води, деревна мембрана, мікрофільтрація, динамічна мембрана, гідроксисполук феруму(III).

На сьогодні для очищення води набули широкого використання мембранні методи, що пов'язано з їх високою ефективністю й економічністю [1–3]. Для таких цілей застосовують переважно полімерні та керамічні мембрани. Однак останнім часом велика увага приділяється розробці деревних мембран, які можуть бути ефективною альтернативою мембранам з традиційних матеріалів. Вони виготовляються з природної екологічно чистої сировини, що відновлюється, є недорогими, доступними та легко утилізуються. Встановлено, що розмір пор деревини відповідає середньому розміру пор мікрофільтраційної мембрани [4].

© Т.Ю. Дульнева, Д.Д. Кучерук, О.С. Ієвлєва, В.В. Гончарук, 2019

Деревні мембрани використовують для знезараження води, зниження її каламутності та кольоровості [5]. Показано високу ефективність використання деревної мембрани для очищення води від гідроксидів Al(III) [6] та для сумісного очищення води від алюмінію і фтору [7]. Тому доцільно було вивчити можливість використання деревної мембрани для очищення води від інших сполук.

Ми ставили за мету дослідження ефективності процесу очищення води від гідроксидів (ГС) Fe(III) деревною мембраною.

Матеріали і методи. Дослідження проведені на дослідній баромембранній установці проточно-рециркуляційного типу, в якій використовували мікрофільтраційну трубчасту деревну мембрану з робочою довжиною 95 мм, зовнішнім і внутрішнім діаметром 11,0 і 5,0 мм відповідно. Волокна деревини цієї мембрани спрямовані перпендикулярно до осі фільтрування.

У дослідженнях використовували модельні розчини, які готували на основі солі $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ з концентрацією іонів Fe(III) у діапазоні 6,5–344,52 мг/дм³. Перерахунок кристалогідратів здійснювали на суху речовину, а рН розчинів регулювали додаванням NaOH .

Аналіз на вміст іонів Fe(III) у вихідному та очищеному (пермеаті) розчинах проводили методом колориметрії з сульфосаліциловою кислотою [8]. На основі експериментальних результатів розраховували коефіцієнт затримки (R , %) і питому продуктивність (J_v , м³/(м² · год)) мембрани [9]. Після кожного експерименту мембрану регенерували шляхом промивання зворотним потоком дистильованої води, а після 8–10 фільтроциклів – регенераційним розчином. Температура підтримувалася постійною за допомогою термостата “Ultra-Thermostat Typ U 10” і становила 20,0 °С.

Результати та обговорення. Спочатку досліджували затримувальну здатність мембрани, що виготовлена з кімнатно-сухої заболоневої деревини (вологість 17–18 %), фільтруючи розчини крізь її зовнішню поверхню.

Як видно із рис. 1, за умов очищення розчину $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ з вихідною концентрацією іонів феруму $C_{\text{вих}} \text{Fe(III)} = 9,17$ мг/дм³ при $\text{pH}_{\text{вих}} 7,1$ і робочому тиску (P) 1,0 МПа зі збільшенням тривалості процесу (τ) від 30 до 90 хв значення коефіцієнта затримки (R) Fe(III) (крива 1), а також $C_{\text{пер}} \text{Fe(III)}$ (крива 2) підвищувалися і знижувалися, а потім (в інтервалі 90–120 хв) залишалися практично постійними і становили 99,9 % та 0,1 мг/дм³ відповідно, що було нижче ГДК іонів Fe(III) у питній воді (0,2 мг/дм³) [10]. Спостережуваний ефект можна пояснити стеричним механізмом дії деревної мембрани, який ґрунтується на різниці розмірів пор і частинок ГС Fe(III) , що утворилися при вказаному значенні $\text{pH}_{\text{вих}}$ розчину. При цьому питома продуктивність (J_v) мембрани знижувалася від 0,27 до 0,08 м³/(м² · год), а після набувала практично стаціонарних значень, що було зумовлено модифікуванням її поверхні частинками ГС Fe(III) і формуванням на ній додаткового затримувального шару у вигляді так званої самоутворюваної динамічної мембрани (ДМ) (крива 3). Як відомо [11], формування ДМ закінчується, коли досягаються постійні значення J_v мембрани.

Показано, що у випадку фільтрування розчину з $C_{\text{вих}} \text{Fe(III)} = 58,65$ мг/дм³ (див. рис. 1, криві 1'–3') протягом усього експерименту за аналогічних умов досліджувані параметри були високими і практично постійними ($R \text{Fe(III)} = 99,9$ %, $C_{\text{пер}} \text{Fe(III)} = 0,1$ мг/дм³ і $J_v = 0,07$ м³/(м² · год)). При цьому норму ГДК Fe(III) у питній воді досягали вже при $\tau = 30$ хв, тоді як у попередньому випадку тільки після 52 хв, що обумовлено більш інтенсивним формуванням ДМ в останньому експерименті.

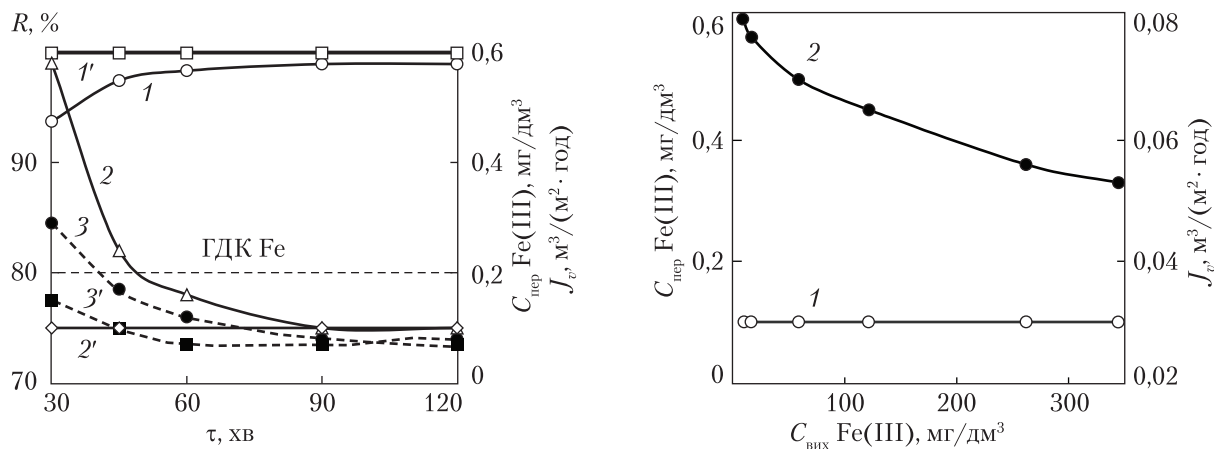


Рис. 1. Вплив тривалості (τ) процесу очищення води на коефіцієнт затримки (R) Fe(III) (1, 1'), концентрацію Fe(III) в пермеаті $C_{\text{пер}} \text{Fe(III)}$ (2, 2') і питому продуктивність (J_v) мембрани (3, 3') при $C_{\text{вих}} \text{Fe(III)}$, мг/дм³: 9,17 (1–3) і 58,65 (1'–3')

Рис. 2. Залежність $C_{\text{пер}} \text{Fe(III)}$ (1) і J_v мембрани (2) від $C_{\text{вих}} \text{Fe(III)}$

Зі збільшенням $C_{\text{вих}} \text{Fe(III)}$ до 344,52 мг/дм³ при $\text{pH}_{\text{вих}} 7,1$, $P = 0,1$ МПа і $\tau = 120$ хв мембрана виявляла високу затримувальну здатність до ГС Fe(III), досягаючи ГДК іонів Fe(III) у питній воді протягом усього часу фільтрування (рис. 2, крива 1). За аналогічних умов значення J_v мембрани постійно зменшувалося (див. рис. 2, крива 2), що можна пояснити збільшенням товщини ДМ, а отже, і її гідравлічного опору.

Оскільки розмір частинок ГС Fe(III) залежить від значення $\text{pH}_{\text{вих}}$ розчину, доцільно було дослідити його вплив на властивості мембрани. Показано (рис. 3, крива 1), що чим вище $\text{pH}_{\text{вих}}$ розчину при $P = 1,0$ МПа, $\tau = 120$ хв і $C_{\text{вих}} \text{Fe(III)} = 58,34$ мг/дм³, тим менше $C_{\text{пер}} \text{Fe(III)}$, однак тільки при $\text{pH}_{\text{вих}} > 5,8$ значення $C_{\text{пер}} \text{Fe(III)}$ досягало ГДК Fe(III) у питній воді, що обумовлено утворенням крупніших частинок ГС Fe(III). При цьому значення J_v мембрани практично лінійно зростало, що пов'язано з утворенням ДМ з крупнішими порами (див. рис. 3, крива 2).

Враховуючи, що робочий тиск є рушійною силою баромембранних процесів, ми визначали значення P , яке необхідне для очищення води від ГС Fe(III) модифікованою деревною мембраною.

Згідно з даними, наведеними на рис. 4, крива 1, зі збільшенням P при $C_{\text{вих}} \text{Fe(III)} = 58,43$ мг/дм³, $\text{pH}_{\text{вих}} = 7,2$ і $\tau = 120$ хв підвищувалася затримувальна здатність мембрани і при $P = 0,8$ МПа досягала практично постійного значення ($C_{\text{пер}} \text{Fe(III)} = 0,1$ мг/дм³), що було нижче ГДК феруму в питній воді. При цьому значення J_v мембрани практично лінійно зростало зі збільшенням P до 1,0 МПа, а потім це зростання уповільнювалося (див. рис. 4, крива 2), що пов'язано з усадженням пористої структури модифікаційного шару у вигляді ДМ. Виходячи з отриманих результатів, за робочий був прийнятий тиск 1,0 МПа.

Як вже відзначалося, наведені результати були отримані у випадку подавання вихідних розчинів ГС Fe(III) на зовнішню поверхню трубчастої деревної мембрани. В разі подавання розчинів на її внутрішню поверхню розділові властивості однієї й тієї ж мембрани різко відрізнялися.

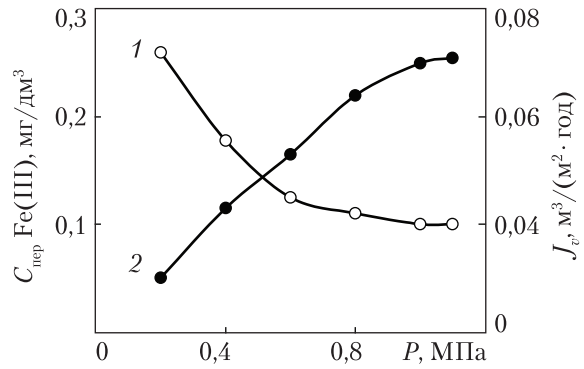
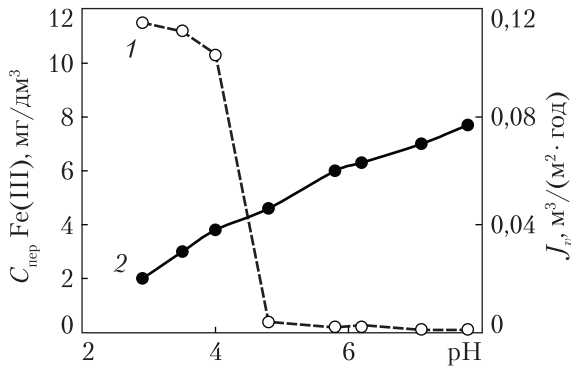


Рис. 3. Залежність $C_{\text{пер}} \text{Fe(III)}$ (1) і J_v мембрани (2) від $\text{pH}_{\text{вих}}$ розчину

Рис. 4. Вплив робочого тиску (P) на $C_{\text{пер}} \text{Fe(III)}$ (1) та J_v (2) мембрани

З аналізу даних табл. 1 випливає, що з підвищенням робочого тиску від 0,02 до 0,1 МПа за умов очищення розчину з $C_{\text{вих}} \text{Fe(III)} = 6,5 \text{ мг/дм}^3$ і $\text{pH}_{\text{вих}} 7,1$ протягом 120 хв питома продуктивність мембрани різко підвищувалася завдяки розширенню пор її внутрішньої поверхні. За цих умов ГДК Fe(III) у питній воді було досягнуто при $P = 0,08 \text{ МПа}$, що нижче, ніж у попередньому експерименті, та більший питомій продуктивності: $J_v = 2,6 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$. Однак при цьому збільшувалася тривалість процесу очищення розчину від ГС Fe(III), що необхідно для досягнення ГДК Fe(III) у питній воді.

Як видно із табл. 2, при $C_{\text{вих}} \text{Fe(III)} = 6,54 \text{ мг/дм}^3$, $\text{pH}_{\text{вих}} 7,1$ і $P = 1,0 \text{ МПа}$ значення ГДК було досягнуто після 150 хв від початку експерименту. Очевидно, це обумовлено тим, що в результаті розширення пор деревної мембрани виникла необхідність збільшення тривалості модифікування мембрани частинками ГС Fe(III) для досягнення ГДК Fe(III) у питній воді.

Таким чином, показана висока ефективність процесу очищення води від ГС Fe(III) у результаті її фільтрування крізь зовнішню поверхню мікрофільтраційної трубчастої деревної мембрани, що обумовлено стеричним механізмом її дії та формуванням на її поверхні додаткового затримувального шару у вигляді ДМ із ГС Fe(III). Досліджено вплив різних фізико-хімічних факторів на затримувальну здатність мембрани та визначені її технологічні параметри. Найбільше значення $R \text{ Fe(III)}$ (99,9 %) встановлено при $C_{\text{вих}} \text{Fe(III)}$ до $340,2 \text{ мг/дм}^3$,

Таблиця 1. Залежність коефіцієнта затримки (R) Fe(III), концентрації пермеату ($C_{\text{пер}} \text{Fe(III)}$) і питомої продуктивності (J_v) мембрани від робочого тиску (P)

P , МПа	$R \text{ Fe(III)}$, %	$C_{\text{пер}} \text{Fe(III)}$, мг/дм ³	J_v , м ³ /(м ² · год)
0,02	87,8	0,79	1,78
0,04	94,2	0,38	2,15
0,06	96,3	0,24	2,23
0,08	97,4	0,17	2,60
0,1	98,5	0,10	2,73

Таблиця 2. Вплив тривалості (τ) процесу очищення води на коефіцієнт затримки (R) Fe(III), концентрацію пермеату ($C_{\text{пер}} \text{Fe(III)}$) і питому продуктивність (J_v) мембрани

τ , хв	$R \text{ Fe(III)}$, %	$C_{\text{пер}} \text{Fe(III)}$, мг/дм ³	J_v , м ³ /(м ² · год)
30	76,2	1,56	3,06
60	87,5	0,82	2,92
90	93,7	0,41	2,81
120	96,2	0,25	2,78
150	97,5	0,16	2,74
180	98,5	0,10	2,73

$pH_{\text{вих}}$ 7,0–8,0, $P = 1,0$ МПа і J_v 0,05–0,08 м³/(м² · год). За цих умов значення $C_{\text{пер}} \text{Fe(III)}$ було нижчим, ніж ГДК Fe(III) у питній воді. Додавання до розчину, що містив ГС Fe(III), суміші іонів Cl^- , HCO_3^- і SO_4^{2-} (по 200 мг/дм³ кожного) практично не впливало на розділові властивості мембрани. У разі фільтрування розчину крізь внутрішню поверхню трубчастої деревної мембрани питома продуктивність J_v мембрани різко зростала, однак зменшувалась її затримувальна здатність, що обмежує використання цього варіанта на практиці.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Тверской В.А. Мембранные процессы разделения. Полимерные мембраны. Москва: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2008. 59 с.
2. Baker R.W. Membrane technology and applications. Chichester: Wiley, 2004. 552 p.
3. Advanced membrane technology and applications: Li N.N., Fane A.G., Ho W.S.W., Matsuura T. (Eds.). Hoboken: Wiley, 2008. 994 p.
4. Sens M.L., Emmendoerfer M.L., Muller L.C. Water filtration through wood with helical cross-flow. *Desalin. Water Treat.* 2015. **53**. P. 15–26.
5. Müller L.C. Filtração de água com escoamento tangencial helicoidal em madeira da Espécie *Tabebuia cassinoides* (Lam.) DC. Florianópolis, SC. 2013. 83 p.
6. Дульнева Т.Ю., Деремешко Л.А., Билык Ю.С., Кучерук Д.Д., Гончарук В.В. Очистка воды от алюминия древесной мембраной. *Химия и технология воды*. 2018. **40**, № 4. С. 453–462.
7. Дульнева Т.Ю., Деремешко Л.А., Кучерук Д.Д., Гончарук В.В. Сумісне очищення води від алюмінію і фтору деревною мембраною. Біоресурси і природокористування. 2018. **10**, № 3–4. С. 105–112.
8. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. Москва: Химия, 1973. 376 с.
9. Свитцов А.А. Введение в мембранную технологию. Москва: ДеЛи принт, 2007. 208 с.
10. DSTU 7525: 2014. Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості. Київ, 2014. 26 с.
11. Дульнева Т.Ю. Микрофльтраційне очищення від іонів Fe^{3+} промивних вод станцій знезалізнення. *Наук. вісті НТТУ “КПІ”. Проблеми хімії та хімічної технології*. 2013. № 3. С. 119–122.

Надійшло до редакції 27.06.2019

REFERENCES

1. Tverskoj, V. A. (2008). Membrane separation processes. Polymer membranes. Moscow: MITHT im. M.V. Lomonosova (in Russian).
2. Baker, R. W. (2004). Membrane technology and applications. Chichester: Wiley.
3. Li, N. N., Fane, A. G., Ho, W. S. W. & Matsuura, T. (Eds.). (2008). Advanced membrane technology and applications. Hoboken: Wiley.
4. Sens, M. L., Emmendoerfer, M. L. & Muller, L. C. (2015). Water filtration through wood with helical cross-flow. *Desalin. Water Treat.*, 53, pp. 15-26.
5. Müller, L. C. (2013). Filtração de água com escoamento tangencial helicoidal em madeira da Espécie *Tabebuia cassinoides* (Lam.). DC. Florianópolis, SC (in Brazilian).
6. Dulneva, T. Yu., Deremesko, L. A., Bilyk, Yu. S., Kucheruk, D. D. & Goncharuk, V. V. (2018). Water purification from aluminum with a wood membrane. *Himiya i tehnologiya vody*, 40, No. 4, pp. 453-462 (in Russian).
7. Dulneva, T. Yu., Deremeshko, L. A., Kucheruk, D. D. & Goncharuk, V. V. (2018). Compatible water purification from aluminum and fluorine with a wood membrane. *Bioresursi i prirodokoristuvannya*, 10, No. 3-4, pp. 105-112 (in Ukrainian).
8. Lurie, Yu. Yu. (1973). Unified methods of water analysis. Moscow: Khimiya (in Russian).
9. Svitcov, A. A. (2007). Introduction to membrane technology. Moscow: DeLi print (in Russian).
10. DSTU 7525: 2014 (2014). Drinking water. Requirements and methods of quality control. Kyiv (in Ukrainian).
11. Dulneva, T. Yu. (2013). Microfiltrations cleaning from the ions of Fe^{3+} stations of deferrization the scourages. *Naukovi visti NTTU “KPI”. Problemy himiyi ta himichnoyi tehnologiyi*, No. 3, pp. 119-122 (in Ukrainian).

Received 27.06.2019

Т.Ю. Дульнева, Д.Д. Кучерук, О. С. Ієвлева, В.В. Гончарук

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

E-mail: t_dulneva@ukr.net

ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ ГИДРОКСОСОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА ДРЕВЕСНОЙ МЕМБРАНОЙ

Работа посвящена разработке древесных мембран, которые могут быть эффективной альтернативой мембранам из традиционных материалов — полимеров и керамики. Древесные мембраны изготавливаются из природного экологически чистого, недорогого, возобновляемого и доступного сырья, которое легко утилизируется. Установлено, что размер пор древесины соответствует среднему размеру пор микрофильтрационной мембраны. Исследован процесс очистки воды от гидроксосоединений Fe(III) древесной мембраной и показана его высокая эффективность при фильтровании воды через внешнюю поверхность микрофильтрационной трубчатой древесной мембраны, что обусловлено стерическим механизмом ее действия и формированием на ее поверхности дополнительного задерживающего слоя в виде динамической мембраны из гидроксосоединений Fe(III). Изучено влияние различных физико-химических факторов на задерживающую способность мембраны и определены ее технологические параметры. Наибольшее значение коэффициента задерживания Fe(III) (99,9 %) установлено при исходной концентрации Fe(III) до 340,2 мг/дм³, рН_{исх} 7,0–8,0, рабочем давлении 1,0 МПа и удельной производительности мембраны 0,05 – 0,08 м³/(м² · ч). При этих условиях значения концентрации пермеата Fe(III) было ниже, чем ПДК Fe(III) в питьевой воде. Добавление к раствору, содержащему гидроксокомплексы Fe(III), смеси ионов Cl⁻, HCO₃⁻ и SO₄²⁻ (по 200 мг/дм³ каждого) практически не влияло на разделительные свойства мембраны. Отмечено, что при фильтровании раствора через внутреннюю поверхность трубчатой древесной мембраны значение ее удельной производительности резко возрастало, однако уменьшалась ее задерживающая способность.

Ключевые слова: очистка воды, древесная мембрана, микрофильтрация, динамическая мембрана, гидроксосоединения железа (III).

T.Yu. Dulneva, D.D. Kucheruk, O.S. Ievleva, V.V. Goncharuk

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 HYDROXO COMPOUNDS OF IRON ON WOOD MEMBRANES

The work is devoted to the development of wood membranes, which can be an effective alternative to membranes made of traditional materials — polymers and ceramics. Wood membranes are made from natural environmentally friendly, inexpensive, renewable and affordable raw materials that are easily recycled. It is established that the pore size of wood corresponds to the average pore size of the microfiltration membrane. We investigate the process of purification of water from Fe(III) hydroxo compounds with a wood membrane and show its high efficiency when filtering water through the outer surface of a microfiltration tubular wood membrane, which is due to the steric mechanism of its action and the formation on its surface of an additional retention layer in the form of a dynamic membrane of Fe(III) hydroxo compounds. The influence of various physicochemical factors on the retention capacity of the membrane is studied, and its technological parameters are established. It is shown that the membrane (99.9%) had the highest retention coefficient for Fe(III), when the initial concentration of Fe(III) showed up to 340.2 mg/dm³, pH 7.0-8.0, working pressure 1.0 MPa and specific membrane performance 0.05-0.08 m³/(m² · h). Under these conditions, the permeate Fe(III) concentration values were lower than the MPC of Fe(III) in drinking water. Adding, the mixtures of Cl⁻, HCO₃⁻ and SO₄²⁻ ions (200 mg/dm³ each) to the solution containing Fe(III) hydroxo complexes had practically no effect on the separation properties of the membrane. It is noted that, during the filtration of the solution through the inner surface of the tubular tree membrane, the value of its specific productivity increases sharply, but its retention capacity decreases.

Keywords: water purification, wood membrane, microfiltration, dynamic membrane, iron (III) hydroxo compounds.