

МОДИФІКУВАННЯ ТРУБЧАСТИХ КЕРАМІЧНИХ МЕМБРАН ДІОКСИДОМ ТИТАНУ

Дубровіна Л.В.¹, Дубровін І.В.²

¹Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України,
dubrovina@ua.fm

²Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України

Традиційні технології очищення води (флотація, коагуляція, адсорбція, осадження) відомі давно і широко використовуються протягом багатьох років. Мембрани для очищення води з'явилися тільки в другій половині ХХ сторіччя, їх для очищення води від різних домішок останнім десятиліттям використовують дуже широко. У даний час у промисловому масштабі використовуються чотири основних типу мембранної фільтрації, що класифіковано за розміром пор мембран: мікрофільтрація – розділяє частинки від 0,1 до 10 мкм, ультрафільтрація – від 0,002 до 0,1 мкм, нанофільтрація – від 0,0005 до 0,002 мкм та зворотний осмос, який має діапазон від молекулярного розміру до 10 MWCO. Мембрани, що застосовуються в таких методах очищення, повинні задовольняти цілому ряду вимог - бути механічно та хімічно стійкими, мати високу затримувальну здатність і продуктивність, легко регенеруватися та ін. Для отримання мембран використовують як неорганічні (кераміка, скло чи метали), так і полімерні матеріали. Модифікування вже існуючих мембран застосовується для отримання такої їх пористої структури, яка відповідала б необхідної якості одержуваної води або розчину. Одним із варіантів розв'язання задачі зменшення пор у керамічних мембранах та зміни їх селективних властивостей може бути модифікація мембран діоксидом титану [1-5].

Діоксид титану – сполука, яка не розчиняється в оліях, спирті, воді, кислотах, інертний по відношенню до великої кількості хімічних речовин, має підвищену вологостійкість, атмосферостійкість, нетоксична, тому TiO_2 використовується у різних секторах промисловості [6, 7].

Метою даної роботи було модифікування трубчастих керамічних мембран у порах діоксидом титану та тестування модифікованих мембран на здатність для очищення води від іонів Ca^{2+} .

Для модифікування використовували керамічні мембрани на основі глинистих матеріалів, які було одержано методом шлікерного лиття (виробництво Інституту колоїдної хімії та хімії води ім.А.В.Думанського НАН України).

Синтез діоксиду титану в порах мембран проводили за методиками, які наведено у [8].

Використовували н-бутилортотитанат (БОТ) (хч) і діоксан (хч). Мембрану покривали шаром БОТ, потім витримували 2 год у суміші діоксан:вода у співвідношенні 1:1, витримували на повітрі добу, а потім просушували при 105 °С протягом 6 год.

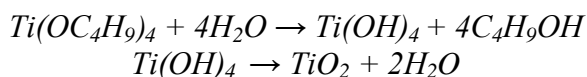
Позірну густину ($d_{\text{поз.}}$) та відкриту пористість мембран (W , %) визначали по поглинанню CCl_4 за методиками, наведеними в [9].

Тестування модифікованих мембран проводили по ступеню очищення води на модельних розчинах в дистильованій воді від Ca^{2+} із розчину $CaCl_2$ (концентрація $C = 100$ мг/дм³) на баромембранній установці, яка працює в проточно-рециркуляційному режимі при робочому тиску 0,7 МПа. Концентрацію Ca^{2+} визначали трилонометрично. За результатами випробувань мембран визначали коефіцієнт затримування (R , %) і питому продуктивність (J_v , дм³/м²•год) [2].

Запропонована методика модифікування мембран є золь-гель процесом і базується на реакції перетворення н-бутилортотитанату на поверхні пор мембрани у TiO_2 . Цей метод дозволяє гнучко регулювати умови синтезу, що дає можливість отримувати бажані структурні характеристики, такі як однорідність, розмір частинок, їх морфологію завдяки співвідношенню БОТ та води. Перетворення складається з процесу гідролізу н-бутилортотитанату, подальшої конденсації продуктів гідролізу з утворенням полімерів (формування гелю) та їх руйнування до TiO_2 .

У роботі [10] показано, що процес гідролізу залишкових бутоксигруп відбувається достатньо складніше. Застосування малої кількості води у процесі гідролізу ортотитанату приводить до утворення лінійних полімерів. Отже, надлишкова вода буде сприяти більш швидкому процесу гідролізу і утворенню просторової сітки полімеру на поверхні пор мембрани.

Процес гідролізу і поліконденсації для розрахунку продуктів синтезу можна умовно виразити двома рівняннями:



Просушування одержаного у порах мембран осаду TiO_2 при 105°C дозволяє не тільки видалити надлишок води, а також зберегти максимальну кількість гідроксильних груп на поверхні модифікуючих частинок для їх хороших адсорбційних властивостей [6].

Згідно методики було використано надлишок води, що призвело до утворення просторової сітки полімеру у порах мембрани і, відповідно, до щільного шару діоксиду титану на поверхні пор. Деякі характеристики одержаних модифікованих мембран наведено у таблиці 1. З якої видно, що хоча позірна густина збільшилась несуттєво, відкрита пористість зменшилась майже у 2 рази.

Таблиця 1

Позирна густина та відкрита пористість мембран

Зразок мембран	Позирна густина, г/см ³	Відкрита пористість, %
Вихідна мембрана	1,71	34,3
Модифікована TiO_2 мембрана	1,79	18,3

На рис. 1 представлено результати тестування мембран по очищенню води від катіонів Ca^{2+} . Вихідна немодифікована мембрана є мікрофільтраційною тому дозволяє затримувати частинки забруднювачів відповідного розміру. Питома продуктивність вихідної мембрани при робочому тиску 0,7 МПа за 2 години випробувань на дистильованій воді сягає $500 \text{ дм}^3/(\text{м}^2 \text{ год})$ (рис.1, крива 1). Катіони Ca^{2+} з розчину CaCl_2 легко проходять через мембрану і зовсім не затримуються. Ультрафільтраційні мембрани мають внаслідок свого розміру пор від 2 нм до 0,1 мкм, тому можуть затримувати органічні сполуки з молекулярною масою більше 300 [1, 2].

Як видно з представлених залежностей R і J_v від часу (рис. 1), через 2 години у системі практично настає динамічна рівновага.

Встановлення динамічної рівноваги обумовлено тим, що під тиском води, яка фільтрується через мембрану, окремі частинки TiO_2 закупорюють пори відповідного до них розміру, що призводить до зменшення розміру пор у мембрані і, відповідно, до зменшення її питомої продуктивності. Питома продуктивність через 2 години зменшується у 2,5 рази і складає $200 \text{ дм}^3/(\text{м}^2 \text{ год})$.

На поверхні матеріалу мембрани, який є алюмосилікатом, присутня велика кількість функціональних груп, здатних утворювати адсорбційний шар з катіонами Ca^{2+} , утворення якого призводить до формування на пористої поверхні мембрани щільного шару динамічної мембрани, товщина якої не змінюється у часі при незмінних умовах роботи мембрани. Коефіцієнт затримання катіонів Ca^{2+} після встановлення рівноваги дорівнює 18,2 %. Для очищення води від іонів Ca^{2+} взагалі використовують метод нанофільтрація, але внаслідок того, що модифікована мембрана затримує ці іони, то вона працює як ультрафільтраційна [1, 2].

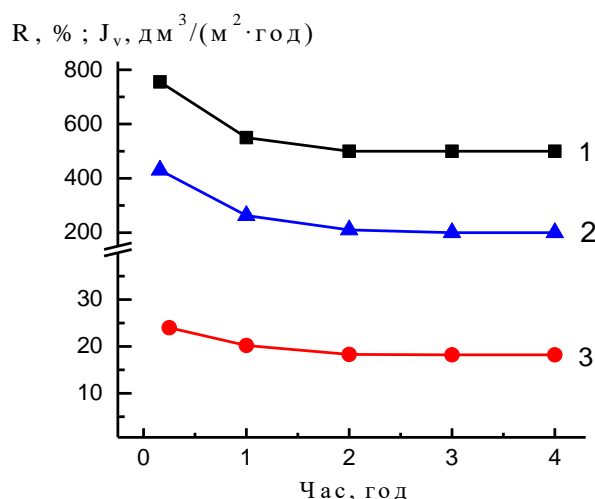


Рис. 1 Залежність питомої продуктивності (1, 2) і коефіцієнта затримування (3) іонів Ca²⁺ від часу фільтрування розчинів при тиску 0,7 МПа для вихідної (1) та модифікованої (2, 3) мембран. Концентрація хлориду кальцію 100 мг/дм³

1. Френкель В. С. Мембранные технологии: прошлое, настоящее и будущее (на примере Северной Америки) // Водоснабжение и санитарная техника. - 2010. - № 8. - С. 48 – 54.

2. Брык М.Т., Цапюк Е.А. Ультрафильтрация. – К.: Наук.думка, 1989. – 288 с.

3. Anis S.F., Hashaikh R., Hilal N. Microfiltration membrane processes: A review of research trends over the past decade // J. Water Process Engineering. – 2019. – 32, December. – 100941.

4. Aani S.A., Tameem N., Mustaf T.N., Hilal N. Ultrafiltration membranes for wastewater and water process engineering: A comprehensive statistical review over the past decade // J. Water Process Eng. – 2020. – 35. – P. 101241.

5. Park S.H., Park Y.G., Lim J-L., Lim J.-L., Kim S. Evaluation of ceramic membrane applications for water treatment plants with a life cycle cost analysis // Desalin. Water Treat. - May 2015 - 54, No 4-5. – P. 973-979.

6. <http://www.syl.ru/article/425637/dioksid-titana-cto-eto-takoe-osobnosti-primeneniya-i-vliyanie-na-organizm>

7. Евтушенко Ю. Диоксид титана: синтез, свойства, применение. – Кишинів: Lambert Academic Publishing, 2013. – 88 с.

8. Семко Л.С., Горбик П.П., Чуйко О.О., Сторожук Л.П., Дубровін І.В., Оранська О. І., Рево С.Л. Модифікування магнетиту діоксидом титану та властивості одержаних нанокмполітів // Доповіді НАН України. – 2007. - №2. – С. 150 – 157.

9. Волочко А.Т., Подболотов К.Б., Дятлова Е.М. Огнеупорные и тугоплавкие керамические материалы. - Минск: Беларус. наука, 2013. – 385 с.

10. Мазанов С. В., Амирханов Р. Д. Влияние воды на рост частиц диоксида титана, получаемых золь-гель методом // Вестник технолог. ун-та. - 2015. - 18, №10. – С. 76-78.