

МОДИФІКУВАННЯ ТРУБЧАСТИХ КЕРАМІЧНИХ МЕМБРАН МАГНІЮ СИЛКАТАМИ ТА ПІРОВУГЛЕЦЕМ

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, Київ, Україна

Існує безліч методів очищення стічних вод - флоатація, коагуляція, адсорбція, осадження та мембранні процеси. Серед цих методів мембранний процес є одним із найперспективніших, оскільки він має високу ефективність розділення, низьке енергоспоживання та надзвичайно компактний дизайн. В останні роки різко зростає чисельність досліджень відносно одержання керамічних мембран внаслідок їх механічної, хімічної та термічної стабільності, легкому регенеруванню та ін. Одним з варіантів вирішення завдання зменшення пор в керамічних мембранах і зміни селективних властивостей є їх модифікування різними сполуками, які мають необхідні для вирішення відповідних задач властивості, наприклад діоксидом силіцію або титану, піровуглецем та тощо [1-2].

Однак існує цілий рядок сполук, які мають властивості, що підходять для зменшення пор у мембранах. Це силікати магнію. У системі $MgO-SiO_2$ присутні подвійні сполуки $2MgO-SiO_2$ (мінерал фостерит) і $MgO-SiO_2$, що утворює дві модифікації - α -кліноенстатит та β -енстатит. У природі силікат магнію зустрічається в 2 переважних формах - азбест і тальк. Азбест - силікат магнію, змішаний з різними кількостями силікатів кальцію та заліза.

Синтетичні силікати магнію – білі, дрібнодисперсні порошки без запаху. Утворюються синтетичні силікати магнію у реакції осадження (преципітації) водорозчинного силікату натрію (рідке скло) і водорозчинних солей магнію, таких як магнію хлорид, магнію нітрат або магнію сульфат. Склад осаду залежить від співвідношення компонентів у реакційній суміші, наявності інших реагентів та умов проведення реакції. Молекулярна формула зазвичай записується як $MgO:XSiO_2$, де X відображає середнє мольне відношення між SiO_2 і MgO . Продукт реакції вологий і тому формулу іноді записують як $MgO:XSiO_2 \cdot H_2O$, щоб показати наявність гідратної води. На відміну від натуральних кристалічних силікатів магнію (тальк, форстерит олівін) синтетичні силікати магнію є аморфними. Синтетичні силікати магнію не розчиняються ані у воді, ані в спирті. Частинки зазвичай пористі. Значення площі поверхні БЕТ може змінюватись від 100 m^2/g до декількох сотень m^2/g . Велика активна поверхня дозволяє використовувати синтетичні силікати магнію для розподілення сумішей та очищенні речовин, як адсорбенти поліолів, тваринних і рослинних олій, у хроматографії, як каталізатор або носій каталізатора та ін. Тому що синтетичний силікат магнію зі складом $2MgO:5SiO_2$ абсолютно безпечний, він використовується як харчова добавка [3-4].

Хорошим заповнювачем пор мембран є вуглець, який має також має високу хімічну та термічну стійкість. Раніше ми вже модифікували керамічні мембрани піровуглецем з карбонізованих полімерів на основі поліізоціанату та інших сполук і одержали ультрафільтруючі мембрани [5].

Метою даної роботи було послідовне модифікування трубчастих керамічних мембран у порах магніюсилікатом та піровуглецем з полімерних прекурсорів.

Для модифікування використовували керамічні мембрани на основі глинистих матеріалів (виробництво Інституту колоїдної хімії та хімії води ім.А.В.Думанського НАН України). Синтез магніюсилікату у порах мембран проводили за методикою, яку наведено у [6]. Використовували магнію сульфат (хч), і рідке скло (РС, Україна, ТУ У 2187 5464.004-98), Na-сіль карбоксиметилцелюлози- КМЦ (Acucell AF 3265, харчова, ступінь заміщення 0,7-0,8, Нідерланди), сахарозу (Україна, цукор білий ДСТУ 4623:2006).

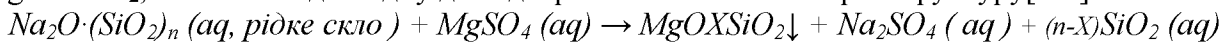
Спочатку вихідні мембрани просочували сумішшю водних розчинів магнію сульфату (мембрана І) з рідким склом в співвідношенні 1:1. Висушували 2 год при 98 °С на повітрі, кип'ятили в дистильованій воді 2 год и потім прожарювали при 540 °С 4 год. Для

додаткового модифікування піровуглицем мембрани з силікатами у порах просочували водними розчинами сахарози (концентрація $C = 22$ % мас.) (мембрана II) або Na-солі карбоксиметилцелюлози (концентрація $C = 1,5$ мг/100 мл) (мембрана III). Піровуглець одержували карбонізацією при 800 °С в потоці аргону.

Позірну густину ($d_{\text{поз.}}$) та відкриту пористість мембран (W , %) визначали по поглинанню CCl_4 за методиками, наведеними в [7].

Тестування модифікованих мембран на відповідність ультрафільтраційним властивостями проводили по ступеню очищення води на модельних розчинах в дистильованій воді від барвника прямого ясно-червоного (концентрація $C = 300$ мг/дм³). Концентрацію барвника визначали за допомогою фотоелектроколориметра КФК-2МП. Експлуатаційні властивості мембран вивчали на баромембранній установці, яка працює в проточно-рециркуляційному режимі при робочому тиску $0,1$ МПа. За результатами випробувань мембран визначали коефіцієнт затримання (R , %) і питому продуктивність (J_v , дм³/м²·год) [8].

Для синтезу у порах мембран силікатних модифікувачів було використано гідротермальний метод синтезу, що серед існуючих способів одержання неорганічних сполук займає особливе місце, оскільки дозволяє отримувати речовини, які іншими методами отримати важко, а часом неможливо [6, 9]. При реакції магнію сульфату з рідким склом у порах утворюється водонерозчинний магнію силікат загальної формули $\text{MgO} \cdot x\text{SiO}_2$, який має відповідну для адсорбентів та каталізаторів структуру [3-4]:



Як побічний продукт реакції у порах утворюється натрію сульфат (Na_2SO_4). Ця речовина добре розчиняється у воді і при кип'ятінні із мембрани переходить у воду.

Вихідна мембрана має питому продуктивність по воді (J_v) не більше 60000 дм³/(м²·год), густину $d = 4,92$ г/см³, загальну пористість $W_{\text{заг.}} = 71$ %, позірну густину $d_{\text{поз.}} = 1,37$ г/см³ та відкриту пористість $W_{\text{відкр.}} = 46,27$ %. Для модифікованих мембран I, II і III позірні густина складає $1,54$; $1,40$ і $1,57$ г/см³, а відкрита пористість $26,8$; $32,80$ та $24,1$ %, відповідно.

Після карбонізації колір мембран змінився від теракотового до чорного з металевим блиском. На рис. 1 представлено фото- та мікрофотографії вихідної і модифікованої мембран. У вихідній мембрані чітко видно структурні елементи кераміки (рис. 1б). У модифікованої мембрани (рис. 1в, г) вся поверхня структурних елементів покрита шаром піровуглецю.

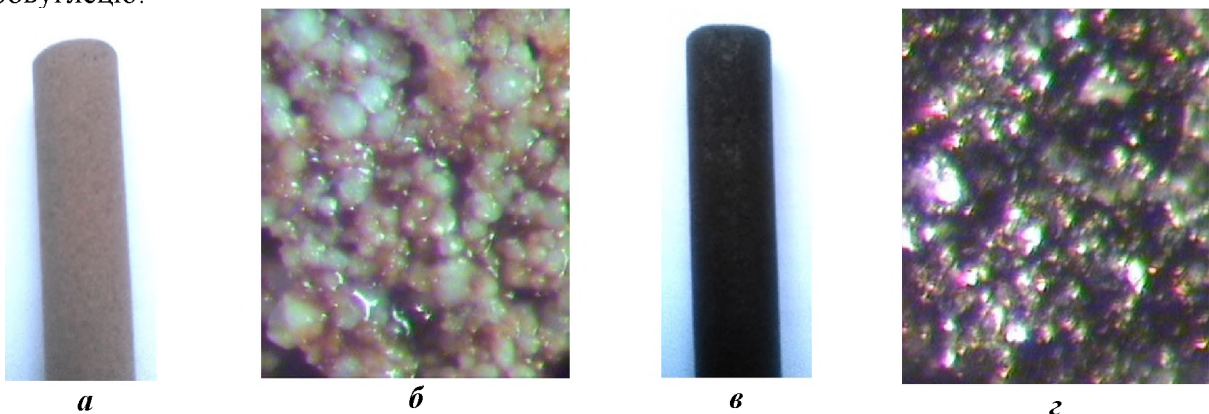


Рис. 1 Фото- та мікрофотографії вихідної (а, б) та модифікованої магнію силікатом і піровуглицем (в, г) керамічних мембран. Діаметр мембран 1 см. Ширина мікрофотографій складає 600 мкм

Для очищення води від барвників застосовують метод ультрафільтрації [8]. Вихідна мембрана I є мікрофільтраційною і затримує тільки грубодисперсні домішки. Результати тестування одержаних модифікованих мембран на відповідність ультрафільтраційним властивостями по затриманню барвника прямого ясно-червоного наведено на рис. 2. Як видно з представлених залежностей коефіцієнту затримання барвника прямого ясно-

червоного (R , %) і питомої продуктивності від часу (J_v , $\text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$) через 3 - 4 години у системі практично настає динамічна рівновага. Коефіцієнт затримання барвника після встановлення рівноваги дорівнює у мембрані I 29,8, у II - 28 і у III - 60 %. Питома продуктивність через 3 години зменшується у мембрані I від 5826 до 1240, у II – від 540 до 38 і у III – від 8276 до 248 $\text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$. Зниження продуктивності модифікованих мембран обумовлено наявністю заповнювачів пор, деякі з яких є дисперсними частинками і під тиском водних розчинів змінюють своє розташування у порах, саме це призводить також до покращення затримуючої здатності. Цім же обумовлено деяке падіння R у перші 10 хв у мембран II і III мембран. Але, на жаль, у результаті модифікування мембрані не досягли ультрафільтраційних властивостей.

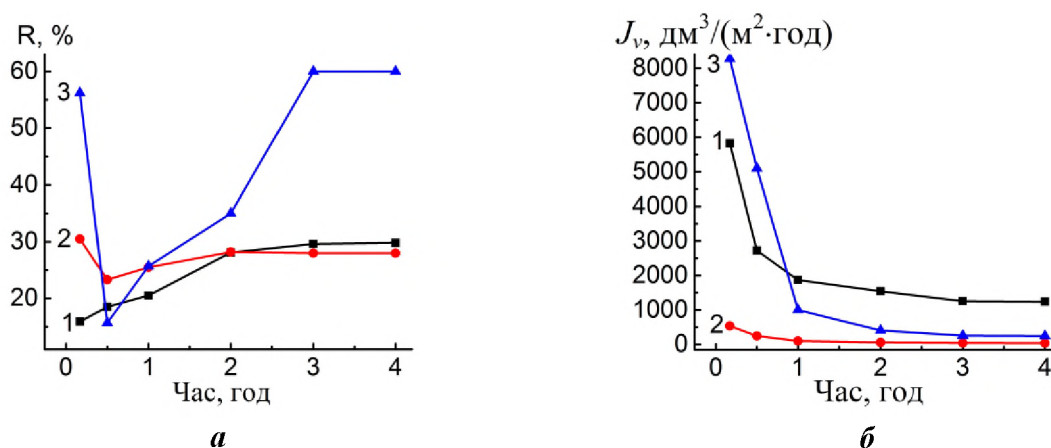


Рис. 2 Залежність коефіцієнта затримання (а) і питомої продуктивності (б) барвника прямого ясно-червоного від часу фільтрування розчинів при тиску 0,1 МПа для модифікованих мембран I (1), II (2) і III (3). Концентрація барвника прямого ясно-червоного 120 мг/дм³

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

2. 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. - 101241.

3. Aysa-Martínez Y., Anoro-López S., Cano M., Julve D., Pérez J., Coronas J. Microporous and Mesoporous Materials Synthesis of amorphous magnesium silicates with different SiO₂:Mg Omolarratios at laboratory and pilot plant scales // Microporous and Mesoporous Materials. - April 2021 – 317. – 110946. DOI:10.1016/j.micromeso.2021.110946

4. Ciesielczyk F., Krysztafkiewicz A., Jesionowski T. Physicochemical studies on precipitated magnesium silicates // JMaterSci. – 2007. – 42. – 3831–3840. DOI:10.1007/S10853-006-0464-2.

5. Goncharuk V.V., Dubrovina L.V., Kucheruk D.D., Samsoni-Todorov A.O., Ogenko V.M., Dubrovin I.V., Water purification of dyes by ceramic membranes modified by pyrocarbon of carbonized polyisocyanate // J. Water Chem. and Technol. – 2016. - 38, № 1. – P.34-38.

6. Патрикеев В.А., Павлов М.Л., Кутепов Б.И., Махаматханов Р.А., Травкина О.С., Шестопап Я.Л., Джемилев У.М. Кристаллизация цеолита X из концентрированных растворов силиката и алюмината натрия // Журн. Прикл. Хим. – 207. – 80, № 3. – С.502-504.

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

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

9. Рабо Дж. Химия цеолитов и катализ на цеолитах. Т.1 - М.: Мир, 1980. – 506 с.