

ТОНКАЯ ОЧИСТКА ВОДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕМБРАН С ГИДРАЗИДНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ

Представлены исследования по модификации мембран гидразином и его производными и возможность их применения при тонкой очистке малоконцентрированных водных растворов солей.

Введение

В настоящее время по-прежнему остается труднорешаемой проблема водоподготовки и водоочистки, в частности, тонкой очистки. Здесь требуется как усовершенствование существующих процессов водоочистки, так и создание новых.

По данным ВОЗ, плохое качество воды в недалеком прошлом отнимало жизнь у более чем 12 тыс. человек [1]. Среди ключевых моментов эксперты выделяют растущие требования к качеству потребляемой воды — питьевой, используемой в пищевом производстве, других отраслях, как указано ниже. Интересные возможности в этом ключе имеют мембранные технологии.

Опыт, в основном зарубежный, демонстрирует, что мембранные процессы (электромембранные, мембранно-биореакторные, мембранно-дегазационные и др.) в сочетании с другими возможностями, с включением инновационных компонентов, могут существенно повысить эффективность и производительность тонкой водоочистки.

Сегодня доля российского рынка в общемировом объеме мембранных технологий незначительна и по разным оценкам составляет около 3% в натуральном и менее 1% в стоимостном выражении. Это связано, как указывают аналитики, с низкой ценой на воду, высокой стоимостью мембран и оборудования для их использования и причинами системного характера [2]. На основе опытных работ пока приходится декларировать

Е.В. Дербишер*,

доцент кафедры «Аналитическая и физическая химия и физико-химия полимеров», ФГБОУ ВПО Волгоградский государственный технический университет

А.К. Быкова,

студентка, ФГБОУ ВПО Волгоградский государственный технический университет

В.Е. Дербишер,

доктор химических наук, профессор кафедры «Технологии высокомолекулярных и волокнистых материалов», ФГБОУ ВПО Волгоградский государственный технический университет

М.В. Черткова,

аспирантка, ФГБОУ ВПО Волгоградский государственный технический университет

перспективность мембранных технологий в водоподготовке для многих отраслей — помимо указанных выше атомной, тепловой энергетики, радиотехнической промышленности, микроэлектроники, биотехнологии, химической отрасли, жилищно-коммунальном хозяйстве и т.д. Это разнообразие, имеющее отношение к мембранной проблематике водоочистки, отражено на *рис. 1*.

В то же время, мембранные технологии, по мнению тех же экспертов и отдельных исследователей, являются активно прогрессирующей сферой развития водоочистки и водоподготовки. Это связано с их малой энергоемкостью, высокой технической эффективностью, а в ряде редких случаев — экономической целесообразностью. Мембранные процессы практически безреагентны и обладают, по сравнению с другими методами водоочистки, повышенной экологичностью [3, 4].

Укажем также на то, что сегодня постоянно меняется разнообразие требований, предъявляемых к параметрам мембранной водоочистки и ассортименту мембран, снижению скорости их старения, регулированию гидрофильности — гидрофобности, водонепроницаемости, размеру пор и т.п., что порождает необходимость постоянно увеличивать их ассортимент, совершенствовать свойства и расширять их возможности и параметры. Эта тема обширна и мы рассмотрели здесь лишь ее часть.

Материалы и методы исследования

Сегодняшние наиболее оперативные пути улучшения свойств и расширения ассортимента мембран — это химическая модификация последних и стандартных пористых подложек в гетерогенных условиях, т.е. обработка поверхности полотен активными реагентами, такими как растворы аминов, щелочей, спиртов, высокомолекулярных соединений и т.д. [5].

Среди этих реагентов, в рамках наших научных интересов, можно указать на ги-

*Адрес для корреспонденции: derbisher2@vstu.ru



Рис. 1. Мембранные процессы в водоподготовке.

дразин H_2NNH_2 и такие его производные, как гидразингидрат ($\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), соли ($\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{MeX}$) и др.

Здесь необходимо провести прямую аналогию с сорбентами для водоочистки — производными гидразина. Мы уже сообщали [6, 7] о том, что в полимерных сорбентах этой природы, опробованных в лабораторных условиях при тонкой водоочистке методом фильтрации низкоконцентрированных водных растворов наличие гидразидной группировки ($-\text{C}(\text{O})\text{NHNH}_2$), имеющей иминный ($-\text{NH}-$) и аминный ($-\text{NH}_2$) фрагменты, приводит как к расширению ассортимента удаляемых из загрязненной воды ионов металлов переменной валентности (Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} и др.), так и улучшению ряда других параметров процесса. При этом введение гидразидной группировки в матричный полимер (при удачном выборе полимерной матрицы) синтетических трудностей не создает и заключается в кипячении сорбента в среде гидразинсодержащего раствора (чаще всего водного) и промывке его водой [8].

В данной работе мы решили использовать примерно эту же технологию, подвергая обработке гидразингидратом готовые мембраны,

И.В. Воротынец, доктор технических наук, профессор кафедры «Физика и технология материалов и компонентов электронной техники», ФГБОУ ВПО Нижегородский государственный технический университет им Р.Е. Алексеева

приготовленные фазоинверсионным способом с применением полиметакриловой кислоты, имеющей группировку $-\text{COOH}$, способную взаимодействовать с производными гидразина. Мембраны, полученные на основе полиакрилонитрила с такой группировкой уже упоминались в технологии водоподготовки [9, 10]. Они представляют собой многослойные композиты. Анализ научно-технической литературы и научно-технической рекламы показывает, что такие российские предприятия как «Экспресс-Эко», ЗАО «Фильтр», НПП «Технофильтр», ЗАО «Тензор-Микрофильтр» и особенно ООО «Инновационное предприятие «Щекиноазот» имеют все условия для производства мембран, в том числе для опытных партий. Нами использована другая основа и изменена технология с учетом указанного выше опыта.

Мы готовили мембраны для испытаний в лабораторных условиях «ручным способом». Для формирования активного слоя и включения полиакриловой кислоты в полимерную матрицу выливали 2%-ый водный раствор полиакриловой кислоты на пористую подложку, в качестве которой использовали сульфокатионитовую противоположающую

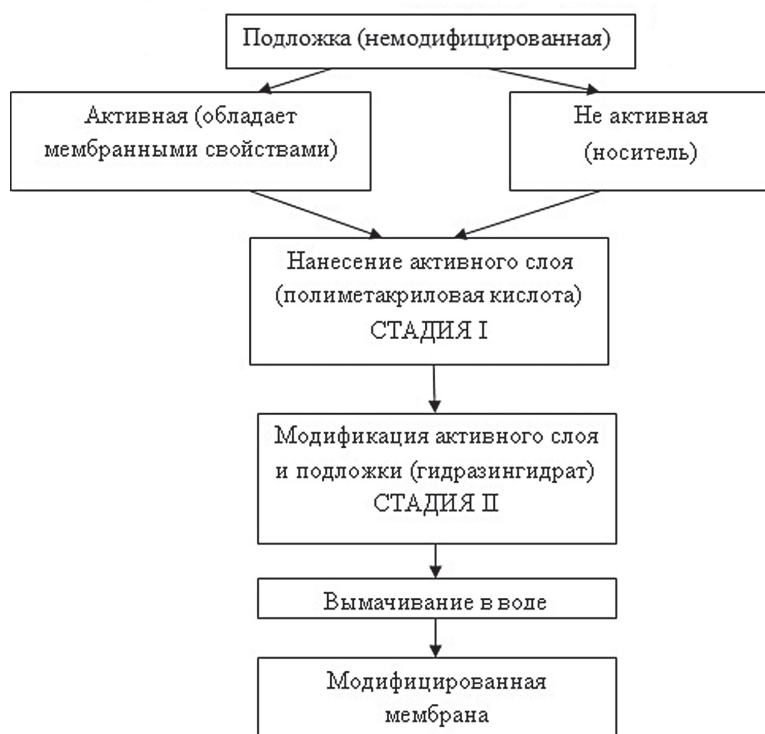


Рис. 2. Последовательность операций при модификации мембран.

мембрану (полотно, толщина 50 мкм) типа МФ-4СК (ОАО «Пластполимер», г. Санкт-Петербург). Эти мембраны в качестве основы для получения гибридных мембран подробно исследованы, например, в работе [11]. Ее помещали на полированную стеклянную пластину (110×110 мм) с последующим высушиванием при 50 ± 5 °С до постоянной массы и кратковременной термообработкой (150 °С, 10 мин). После этого образцы помещали в пятикратный (по массе) избыток гидразингидрата и кипятили (≈ 100 °С) в течение определенного времени. Затем выдерживали 1,5-2 ч в бидистиллированной воде и опреде-

Таблица 1

Изменение структуры мембран

| Характеристика | Исходная | После обработки: | |
|---|-----------|---|------------------------------|
| | | водным раствором полиметакриловой кислоты | гидразином, гидразингидратом |
| Обозначение | МФ | МФПА | МФПГ |
| Средний диаметр* пор на поверхности подложки, Å | 160±80 | 120±25 | 90±30 |
| Толщина** поверхностных (селективных) диффузионных слоев, мкм | 0,12±0,03 | 0,13±0,03 | 0,12±0,03 |

*Средний диаметр пор определялся с помощью порозиметра высоко давления Pascal 240 (фирма «Benelux Scientific», Бельгия);

** Толщина определялась известным методом [12] с помощью двулучевого сканирующего электронного микроскопа Versa 3D DualBeam (разрешение до 0,8нм, производитель – FEI Company, США).

ляли изменение массы и обменной емкости мембраны во времени. Последовательность операций, как прообраз возможной технологии, приведена на рис. 2.

На стадии I (рис. 2) можно регулировать толщину мембраны (50-100 мкм), а на стадии II – ионообменную емкость. Результаты получены с использованием доступных нам методов и средств (см. ниже). Изменение морфологических свойств мембранного полотна по стадиям обработки (время гидролиза 2 ч) представлено в табл. 1.

Накопление гидразидных фрагментов в мембране (по результатам титрования) в зависимости от времени гидраинолиза показано на рис. 3.

Из рис. 3 следует, что для полного замещения –COOH групп требуется немногим более 2 ч. Примерно одинаковые результаты получаются как при использовании гидразина, так и гидразингидрата.

С увеличением времени гидраинолиза растет не только степень замещения –COOH групп, но и, как следствие, обменная емкость (рис. 4).

Эксперимент по тонкой очистке воды от загрязнений проводился на лабораторной установке и заключался в следующем. Над мембраной с рабочей площадью $1 \cdot 10^{-3}$ м², закрепленной и герметизированной в ячейке фланцевого типа, с помощью циркуляционного насоса прокачивалось 10 л термостатированного водного раствора определенного состава, в качестве которого использовалась водопроводная вода, а также сточная, бытовая вода и взятая с автомойки с измеренными параметрами загрязнений. Подмембранное пространство, вместе с приемником пермеата, вакуумировали (остаточное давление 3 мм рт. ст.). Пермеат собирали в приемник. Состав воды определялся стандартными методами [13, 14].

Таблица 2

Характеристики мембран

| Вид мембраны (принятое обозначение) | Водопроницаемость, л/м ² ч | Прочность при разрыве в сухом состоянии, МПа | Общая максимальная обменная емкость, мг-экв/г | Поверхностное электрическое сопротивление, Ом/см |
|-------------------------------------|---------------------------------------|--|---|--|
| МФ | 215-260 | 10±2,5 | 0,80 | 11±0,5 |
| МФПА | 150-180 | 11±2,5 | 1,60 | 12±0,5 |
| МФПГ | 160-210 | 10±2,0 | 2,80 | 13±1,0 |

Результаты и их обсуждение

В табл. 2 приведены сравнительные результаты испытаний водопроницаемости и некоторых других характеристик исходной, промежуточной и модифицированных мембран.

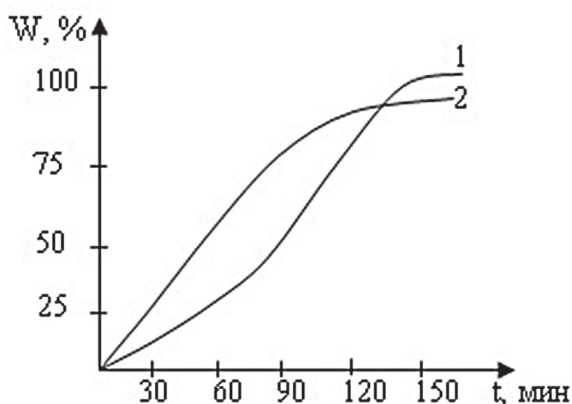


Рис. 3. Зависимость степени замещения $-COOH$ групп (W) от времени гидразинолиза (t); 1 – гидразин; 2 – гидразингидрат.

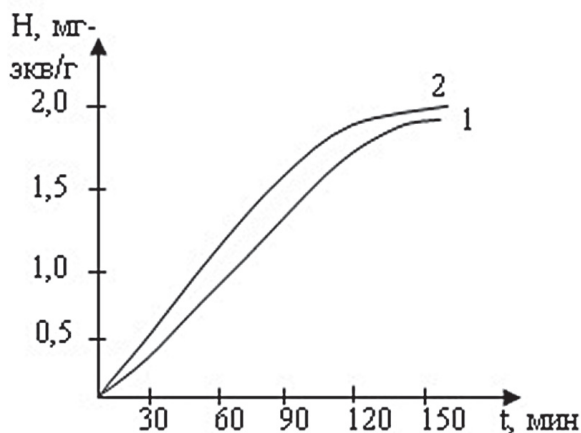
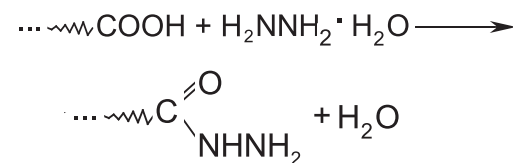
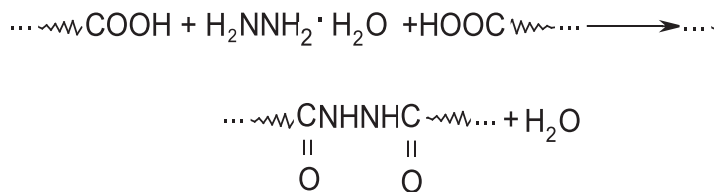


Рис. 4. Зависимость обменной емкости (H) по гидразидным группами мембраны от времени модификации (t); 1 – гидразин; 2 – гидразингидрат.

Изменение характеристик имеет следующее возможное объяснение. При обработке исходной мембраны раствором полиакриловой кислоты происходит некоторое «забивание» пор, а последующий гидразинолиз ведет к ослаблению этого процесса и удалению части адсорбированного полимера. На последней стадии при термообработке происходит образование гидразидных фрагментов:



Кроме того, образуются гидразидные «сшивки»



что делает сорбционно-фильтрующий слой нерастворимым в воде. Возможно образование и циклических структур [15], а также взаимодействие с сульфогруппами пористой подложки исходной мембраны МФ-4СК. Наиболее показательные выборочные результаты сравнительных испытаний мембран с использованием приготовленных в лаборатории низконцентрированных водных растворов солей приведены в табл. 3.

Результаты выборочных испытаний по очистке воды разного происхождения с применением мембран МФПГ приведены в табл. 4 и 5. Содержание основных загрязняющих компонентов в исходной и очищенной воде определялось спектрофотометрическим методом с помощью портативного микропроцессорного спектрофотометра DR-

Таблица 3

Состав исходной и очищенной воды

| Показатели | Состав воды | Вид мембран | | |
|---|-------------|-------------|------|-------------------------|
| | | МФ | МФПА | МФПГ |
| Железо общее, мг/л | 0,10 | 0,05 | 0,05 | 0,00 |
| Медь (II), мг/л | 0,10 | 0,06 | 0,06 | менее 0,001 |
| Перманганатная окисляемость, мг O ₂ /л | 20,4±0,5 | 1,3 | 1,2 | практически отсутствует |
| Кальций, мг/л | 0,10 | 0,07 | 0,08 | менее 0,01 |

Таблица 4

Результаты очистки воды

| Выборочный показатель | Единицы измерения | Бытовая сточная вода | | Сточная вода автомойки | | Водопроводная вода | |
|-----------------------|-------------------|----------------------|---------------|------------------------|---------------|--------------------|---------------|
| | | до очистки | после очистки | до очистки | после очистки | до очистки | после очистки |
| рН | - | 6,2 | 6,9 | 6,1 | 6,9 | 7,4 | 7,0 |
| Сухой остаток | - | 600,0 | 85,0 | 800,0 | 93,6 | 85,0 | 8,6 |
| Взвешенные вещества | мг/л | 75,0 | 2,0 | 145,0 | 3,2 | 5,9 | 0,1 |
| Жиры | мг/л | 28,4 | 0,3 | 96,0 | 0,9 | 5,0 | 0,1 |
| Хлориды | мг/л | 55,6 | 0,1 | 49,10 | менее 0,1 | 13,0 | менее 0,1 |
| Сульфат ион | мг/л | 88,0 | 1,3 | 121,1 | 1,6 | 22,0 | 0,6 |
| БПК ₅ | мг/л | 163,0 | 11,0 | 293,0 | 12,6 | 1,2 | менее 0,2 |
| ХПК | мг/л | 122,0 | 30,1 | 509,0 | 36,9 | 15,0 | 2,3 |
| Железо общее | мг/л | 2,40 | 0,1 | 9,38 | 0,2 | 0,3 | менее 0,1 |
| Медь | мг/л | 0,3-0, 5 | менее 0,01 | 0,5-0,8 | менее 0,01 | 0,06 | нет |
| Цинк | мг/л | 0,035 | менее 0,01 | 0,29 | 0,02 | 0,09 | нет |
| Жесткость | мг/л | 5,7 | 0,6 | 7,0 | 0,7 | 1,8 | 0,2 |

Таблица 5

Результаты очистки воды тестового состава

| Загрязнитель | Норматив ПДК | Содержание загрязнителей в тестовой воде | |
|-----------------------------|--------------|--|---------------|
| | | До очистки | После очистки |
| рН | 6,5-8,5 | 7,85 | 7,0 |
| ХПК | 250,0 | 263,0 | 110,0 |
| БПК ₅ | 180,0 | 192,0 | 93,0 |
| Взвешенные вещества, мг/л | 130,0 | 170,0 | 3,20 |
| Нефтепродукты, мг/л | 0,60 | 0,74 | 0,01 |
| Железо (Fe, суммарно), мг/л | 0,30 | 1,63 | 0,01 |
| Медь (Cu, суммарно), мг/л | 0,001 | 0,003 | 0,000 |
| Никель (Ni, суммарно), мг/л | 0,01 | 0,12 | менее 0,003 |
| Хром (Cr, суммарно), мг/л | 0,05 | 0,01 | менее 0,002 |
| Кадмий (Cd, суммарно), мг/л | 0,001 | 0,001 | 0,00 |

2010 (фирма «Nash Company, США», внесен в Госреестр средств измерений, номер 16493-97), по аттестованной методике.

Заключение

Таким образом, полученные результаты дают основание для развития дальнейших исследований по модификации мем-

бран гидразином и его производными, т.к. они улучшают транспортные и ионообменные свойства модифицированных мембран, при этом другие характеристики не ухудшаются. Как показано выше (табл. 5), наиболее интересны данные, полученные при тонкой очистке малоконцентрированных водных растворов солей.

Приведенные результаты являются предварительными, а сама технология модифи-

кации мембран с применением производных гидразина содержит много вопросов, в том числе и со стороны экологов, особенно в части его использования в технологиях (гидразин-гидрат технический имеет I-ый класс опасности). Однако, по нашему мнению, обеспечить безопасную технологию модификации можно, а в самой модификации содержатся и положительные моменты, связанные с ее простотой и расширением функциональных возможностей использования мембранных технологий для тонкой очистки воды. Поиск новых технических решений в этой области будет нами продолжен. Здесь интерес в качестве подложки может представлять также лента фторопластовая пористая Ф-4ДП производства ОАО «Пластполимер».

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, Соглашение №14.В37.21.2056 от «14» ноября 2012 г.

Литература

1. Группа компаний «РОСВОДОКАНАЛ». Электронный ресурс: www.rosvodokanal.ru/ru/branch/present.
2. Mortality and burden of disease from water and sanitation, World Health Organization, 2009. Электронный ресурс: www.who.int/gho/phe/water_sanitation/burden/en/index.html.
3. <http://9000innovations.ru/analitika/nanotehnologii-v-vodoochistke>.
4. Информационный проект «ЭКОМониторинг». Электронный ресурс: <http://journal-eco.ru/8/2.html>.
5. Касперчик В.П. Модификация ультрафильтрационных мембран из полиакрилонитрила и полисульфона / В.П. Касперчик, А.Л. Яскевич, А.В. Бильдюкевич // Серия. Критические технологии. Мембраны, 2005. №4 (28). С.35-40.
6. Дербишер Е.В. Технология очистки ливневых сточных вод с урбанизированных территорий с применением модифицированных полимерных сорбентов / Е.В. Дербишер, Е.Н. Овдиенко, В.Е. Дербишер // Вода: химия и экология. 2011. №2. С. 48-53.
7. Дербишер Е.В. Полимерные сорбенты с гидразидными фрагментами для водоочистки / Е.В. Дербишер, Е.Н. Овдиенко, В.Е. Дербишер // Журнал прикладной химии. 2011. Т. 84. Вып. 7. С. 1218-1220.
8. Пат. 2434811 РФ / Дербишер Е.В. Способ ионообменной очистки сточных вод и технологических растворов от ионов металлов переменной валентности Заявлено 07.05.2010. Опубликовано 27.11.2011. Бюл. №33. Приоритет 07.05.2010.
9. B. Debabrata. Hollow fiber membrane degassing in ultrapure water and microbioccontamination / B. Debabrata, M. Sudipto, F. Qiuxi, S. Kamalesh K. // J. Membr. Sci.. 2004. V. 235. №1-2. P. 31-41.
10. W. Yong. pH sensitive polypropylene porous membrane prepared by grafting acrylic acid in supercritical carbon dioxide / W.Yong, L.Zhimin, H. Buxing, D. Zexuan, W. Jiaqiu, S.Donghai, H. Ying, C. Guanwen // Polymer. 2004. V. 45. №3. P. 855-860.
11. Шалимов А.С. Транспортные свойства гибридных материалов на основе полимерных сульфокатионитовых мембран МФ-4СК и фосфатов циркония или инертных наполнителей. Автореф. дис... канд. хим. наук. М., Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 2011. 25 с.
12. Спенс Дж. Экспериментальная электронная микроскопия высокого разрешения: Пер. с англ. / Под ред. В.Н. Рожанского. М.: Наука, 1986. 320 с.
13. ГОСТ 4011-72 Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа (№1 от 1982-02-01 (рег. 1981-09-02), №2 от 1987-06-01 (рег. 1987-01-14)).
14. ГОСТ -4595 Окисляемость перманганатная. Метод Кубеля.
15. Волков В.И. Самодиффузия воды и ионная проводимость в перфторированных сульфокатионных мембранах МФ-4СК / В.И. Волков, Е.В. Волков, С.В. Тимофеев, Е.А. Сангинов, А.А. Павлов, Е.Ю. Сафронова, И.А. Стенина, А.Б. Ярославцев // Журнал неорганической химии. 2010. Т. 55. №3. С. 355-357.

E.V. Derbisher, A.K. Bykova, V.E. Derbisher, M.V. Chertkova, I.V. Vorotyntsev

FINE WATER TREATMENT USING MEMBRANES WITH HYDRAZINE FRAGMENTS

This article represents research results on modification of membranes with hydrazine and its derivatives and their application for fine treatment low-concentrated aqueous solutions of salts.

Key words: membranes, water treatment, modification, hydrazinet