

Мовчанюк О.М., канд. техн. наук, **Гомеля М.Д.,** докт. техн. наук, проф.
Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского, Киев
просп. Победы, 37, 03056 Киев, Украина, e-mail: movchaniukom@gmail.com

Оценка эффективности мембран на основе модифицированной целлюлозы

Изучено получение из сульфатной хвойной беленой целлюлозы вследствие ее модификации мембран для очистки воды от взвешенных и коллоидных частиц, обуславливающих ее мутность, а также растворимых веществ, обуславливающих ее цветность. Исследовано влияние расхода катионирующего реагента на модификацию целлюлозного волокна, а также давления и продолжительности фильтрации на эксплуатационные характеристики мембран (удельную производительность, цветность и мутность, селективность по цветности и мутности) при фильтровании модельного раствора гуматов. *Библ. 6, рис. 6, табл. 3.*

Ключевые слова: целлюлоза хвойная, аммонийная соль, катионирование целлюлозы, мембраны, раствор гуматов, ультрафильтрация, удельная производительность, селективность, пермиат, мутность, цветность.

Баромембранные процессы широко используются в современных системах водоподготовки [1, 2]. Мембраны для таких установок должны обладать определенным комплексом физико-химических, механических, структурных и эксплуатационных свойств. Эти свойства мембран определяются в общем виде молекулярной и надмолекулярной структурой полимеров, на основе которых они получены, а также их макроскопической структурой.

Для получения полимерных мембран с необходимыми эксплуатационными свойствами возможны два пути: синтез новых типов полимеров, которые удовлетворяли бы требованиям, предъявляемым к мембранам, или модифицирование существующих полимеров и материалов на их основе, позволяющее решить проблему создания мембран с нужными свойствами. Модифицирование пористых подложек или полимерных материалов, используемых для формирования мембран, на различных структурных уровнях — это перспективный способ улучшения свойств мембран по известной технологии [3].

В качестве материала для изготовления ультрафильтрационных мембран в настоящее время в основном используются полимерные вещества: ацетат целлюлозы, полисульфон, полиамид, полиимид, поливинилиденфторид, полиакрилонитрил и их производные. Полимерным мембранам могут придаваться разнообразные свойства вследствие изменения поверхностного заряда мембраны, ее гидрофобности или гидрофильности, прививания различных функциональных групп на ее поверхность и т.п. Такие

технологические приемы позволяют управлять селективными характеристиками мембран и их устойчивостью к загрязнению различными веществами [4].

Наиболее широко для изготовления мембран для баромембранных процессов применяется ацетат целлюлозы — сложный эфир целлюлозы и уксусной кислоты. Для формирования ультрафильтрационных мембран используют также некоторые другие производные целлюлозы. По сравнению с другими ацетатцеллюлозные мембраны характеризуются более высокими проницаемостью и задерживающей способностью, сравнительно простыми методами формирования, а также меньшей стоимостью. Последнее связано с тем, что для формирования мембран на основе целлюлозы и ее производных имеется достаточно обширная и возобновляемая сырьевая база. Таким образом, мембраны на основе других эфиров целлюлозы пока не могут конкурировать с ацетатцеллюлозными [3].

Сама целлюлоза, являющаяся природным полимером, обладает разнообразными молекулярными (молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение) и структурными (аморфные и кристаллические области, дефектность и размер структурных образований и т.д.) характеристиками. Эти характеристики целлюлозы во многих случаях определяют технологические особенности формирования мембран, их структуру и разделительные свойства. Являясь гидрофильным жесткоцепным полимером, целлюлоза практически не растворяется в большинстве органических растворителей, а по-

этому не может полностью соответствовать требованиям, предъявляемым к традиционной технологии формирования мембран из растворов [3].

Однако для изготовления мембран на основе целлюлозы могли бы быть использованы другие методы. Такие мембраны были получены методом формирования их из волокнистой суспензии на сетке и обеспечили очистку воды на уровне микрофильтрационных мембран [1].

Цель данной работы — получение мембран на основе модифицированной целлюлозы методом формирования из волокнистой суспензии, а также оценка их эксплуатационных свойств при давлении от 0,2 до 1 МПа.

Лабораторные образцы мембран массой 80 г/м² изготавливали по методике [5] из хвойной беленой сульфатной целлюлозы марки ХБ-5, которая подвергалась катионированию аммонийной солью. Расход аммонийной соли составлял 25, 10 и 5 % от абсолютно сухого волокна целлюлозы (а.с.в.). До катионирования подготовка целлюлозной массы осуществлялась в лабораторном размольном комплексе ЛКР-1 при концентрации 4 %. Степень помола суспензии целлюлозы до катионирования составляла 92 °ШР.

Испытания образцов проводили на лабораторной установке (рис.1). Оценка эффективности полученных образцов осуществлялась по их селективности по мутности и цветности, остаточной мутности и цветности пермиата, а также удельной производительности.

В качестве модельного раствора использовали водный раствор гуматов концентрацией 50 мг/дм³. Мутность исходного раствора состав-

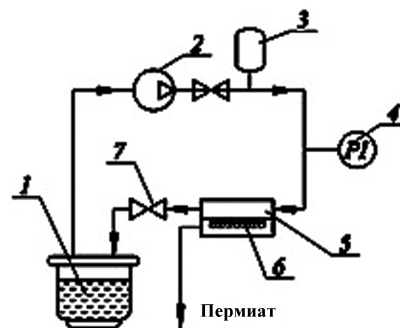


Рис.1. Схема лабораторной установки: 1 — емкость с исходным раствором гуматов; 2 — насос; 3 — гидропневмобак; 4 — манометр; 5 — ячейка; 6 — образец фильтровального материала; 7 — дренажный вентиль.

ляла 132,7 мг/дм³, цветность — 681 град. Фильтрация происходила при постоянном давлении 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 МПа. Пермиат отбирался через равные промежутки времени. Фильтрация продолжалась до стабилизации контролируемых показателей (до выхода на установившийся режим).

Удельную производительность (скорость трансмембранного потока) γ определяли по формуле, м³/(м²·ч):

$$\gamma = \Delta V / (S \Delta t),$$

где ΔV — объем пермиата, м³; S — площадь фильтрации, м²; Δt — продолжительность фильтрации, ч.

Определение остаточной цветности и мутности пермиата осуществляли на фотоэлектро-

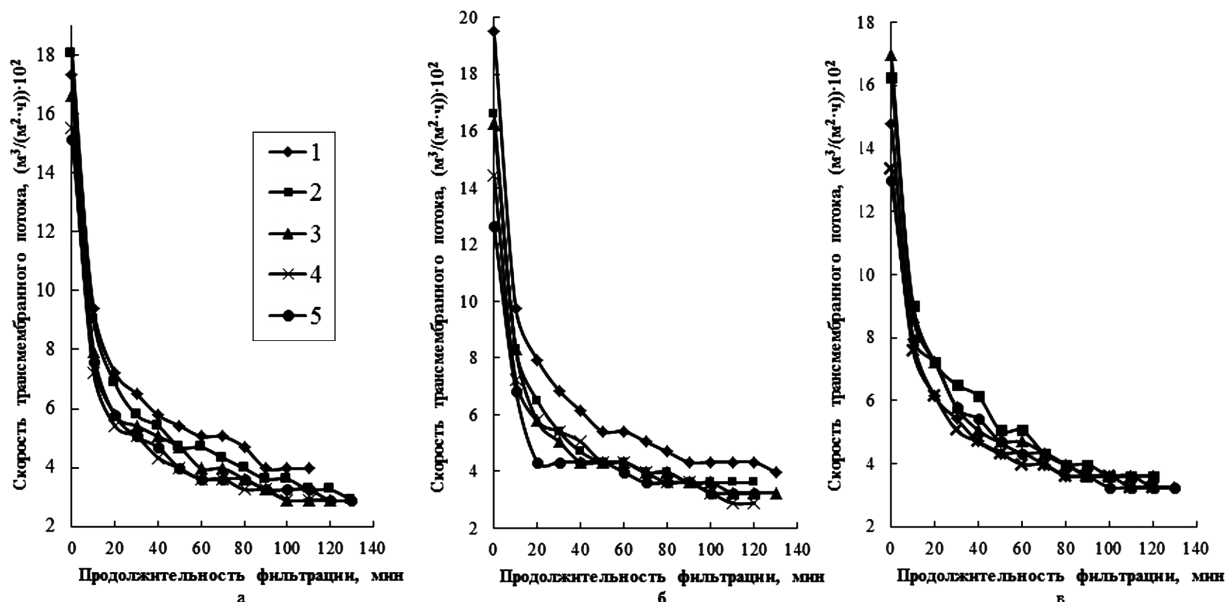


Рис.2. Зависимость удельной производительности от продолжительности фильтрации при расходе катионирующего реагента 25 (а); 10 (б); 5 % (в) и давлениях 1,0 (1); 0,8 (2) 0,6 (3); 0,4 (4); 0,2 МПа (5).

Таблица 1. Динамика изменения удельной производительности мембран

Давление, МПа	Удельная производительность, (м ³ /(м ² ·ч))·10 ²			Снижение удельной производительности, %	
	в начале фильтрования	через 10 мин	при установившемся режиме	через 10 мин	при установившемся режиме
Расход катионирующего реагента 25 % от а.с.в.					
0,2	15,16	7,58	2,89	50,0	80,9
0,4	15,52	7,22	2,89	53,5	81,4
0,6	16,61	7,94	2,89	52,2	82,6
0,8	18,05	9,02	2,89	50,0	84,0
1,0	17,33	9,39	3,97	45,8	77,1
Расход катионирующего реагента 10 % от а.с.в.					
0,2	12,64	6,86	3,25	45,7	74,3
0,4	14,44	7,22	3,25	50,0	77,5
0,6	16,25	8,30	3,25	48,9	80,0
0,8	16,61	8,30	3,61	50,0	78,3
1,0	19,50	9,75	4,33	50,0	77,8
Расход катионирующего реагента 5 % от а.с.в.					
0,2	13,00	7,94	3,25	38,9	75,0
0,4	13,36	7,58	3,25	43,3	75,7
0,6	16,97	8,66	3,61	49,0	78,7
0,8	16,25	9,03	3,61	44,4	77,8
1,0	14,80	7,94	3,61	46,4	75,6

колориметре КФК-2. Мутность определяли при длине волны 670, цветность — при 400 нм. Полученные значения оптической плотности переводили в единицы мутности и цветности с помощью соответствующих градуировочных графиков. Селективность по мутности (цветности) мембран φ определяли по формуле, %:

$$\varphi = [1 - (C_2/C_1)] \cdot 100 \%,$$

где C_1 , C_2 — мутность (цветность) исходного раствора гуматов и пермиата, мг/дм³ (град.).

Результаты испытания мембран представлены на рис.2–6. Динамика изменения вышеупомянутых эксплуатационных показателей от продолжительности фильтрации при исследованных значениях давления и расхода катионирующего реагента проанализированы в табл.1–3.

Из зависимостей производительности от продолжительности фильтрования при исследованных значениях расхода соли на катионирование целлюлозы и давления (рис.2) видно, что для каждого значения давления характерно наличие трех периодов протекания процесса. Первый период характеризуется резким, второй — плавным снижением удельной производительности, третий — практически постоянным значением удельной производительности, то есть режим процесса фильтрации можно считать установившимся.

Наибольшее снижение удельной производительности происходит в течение первых 10 мин фильтрации (табл.1) для всех исследованных значений давления и расхода соли. В это время под действием давления максимально уплотняется структура материала. Стабилизация производительности, которая свидетельствует об окончании процесса уплотнения материала, происходила через 100–120 мин фильтрования.

Наибольшую начальную производительность 0,195 м³/(м²·ч) имел образец, полученный с расходом аммонийной соли 10 % при давлении фильтрации 1 МПа. Максимальная производительность на установившемся режиме зафиксирована для расхода соли 25 и 10 % при давлении 1 МПа. Наименьшая производительность после выхода на установившийся режим 0,029 м³/(м²·ч) наблюдается для расхода соли 25 % при давлениях 0,2; 0,4; 0,6 и 0,8 МПа.

Стремительное падение производительности в начале фильтрования происходит из-за того, что целлюлоза является капиллярно-пористым материалом, и поры занимают более 60 % его объема. Под действием давления происходит уплотнение его структуры. При этом уменьшается пористость образца и соответственно его производительность [6].

Кроме того, весьма вероятно, что повышение давления способствует увеличению в порах

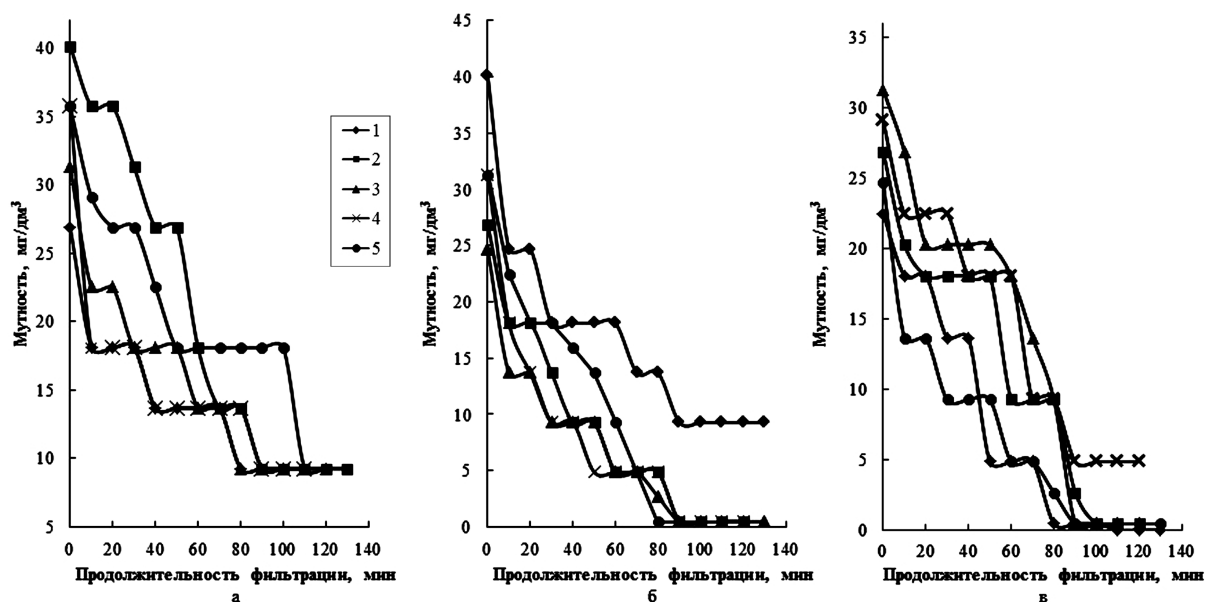


Рис.3. Зависимость мутности пермиата от продолжительности фильтрации при расходе катионирующего реагента 25 (а); 10 (б); 5 % (в) и давлениях 1,0 (1); 0,8 (2) 0,6 (3); 0,4 (4); 0,2 МПа (5).

материала долевого содержания связанной воды, обладающей в таких условиях более высокой вязкостью. Это также приводит к снижению проницаемости мембран.

Еще одной важной характеристикой мембран для очистки воды является эффективность удаления из воды веществ, вызывающих мутность и цветность. Изменение мутности и селек-

тивности по мутности от продолжительности фильтрования раствора гуматов показано на рис.3 и 5. Анализ результатов по задерживающей способности мембран приведен в табл.2 и 3.

При анализе изменения удельной производительности в процессе фильтрования стало понятно, что структура материала существенно уплотняется под воздействием давления, что

Таблица 2. Динамика изменения остаточной мутности и цветности пермиата

Давление, МПа	Остаточная мутность, мг/дм ³		Остаточная цветность, град.		Снижение при установившемся режиме, %	
	в начале фильтрования	при установившемся режиме	в начале фильтрования	при установившемся режиме	остаточной мутности	остаточной цветности
Расход катионирующего реагента 25 % от а.с.в.						
0,2	35,7	9,3	425,6	113,5	93,0	83,3
0,4	35,7	9,3	385,9	85,1	93,0	87,5
0,6	31,3	9,3	397,2	85,1	93,0	87,5
0,8	40,1	9,3	425,6	170,2	93,0	75,0
1,0	26,9	9,3	397,2	227,0	93,0	66,7
Расход катионирующего реагента 10 % от а.с.в.						
0,2	31,3	0,4	425,6	124,8	99,7	81,7
0,4	31,3	0,4	374,5	90,8	99,7	86,7
0,6	24,7	0,4	374,5	79,4	99,7	88,3
0,8	26,9	0,4	385,9	85,1	99,7	87,5
1,0	40,1	9,3	397,2	227,0	93,0	66,7
Расход катионирующего реагента 5 % от а.с.в.						
0,2	24,7	0,4	374,5	79,4	99,7	88,3
0,4	29,1	4,9	397,2	102,1	96,3	85,0
0,6	31,3	0,4	385,9	90,8	99,7	86,7
0,8	26,9	0,4	374,5	79,4	99,7	88,3
1,0	22,5	0,0	363,2	79,4	100,0	88,3

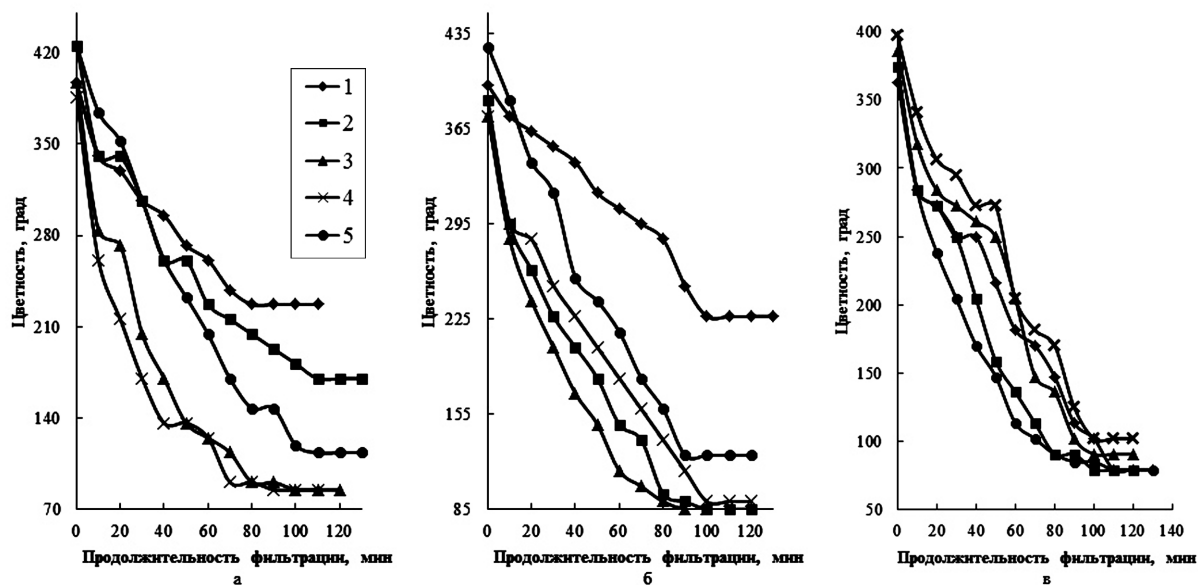


Рис.4. Зависимость цветности пермиата от продолжительности фильтрации при расходе катионирующего реагента 25 (а); 10 (б); 5 % (в) и давлениях 1,0 (1); 0,8 (2) 0,6 (3); 0,4 (4); 0,2 МПа (5).

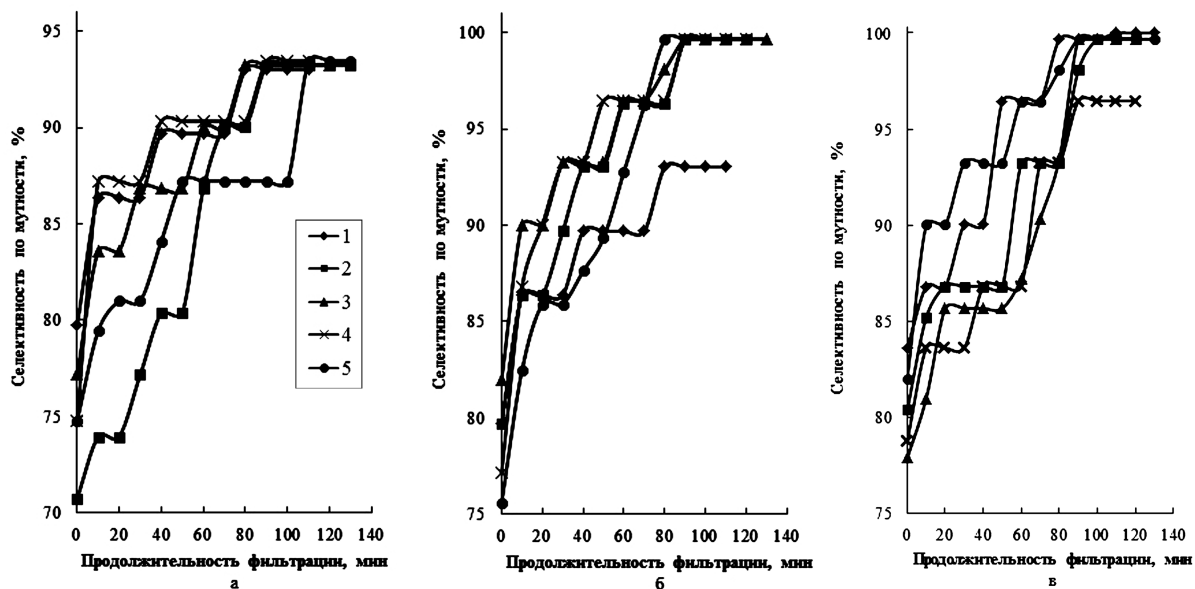


Рис.5. Зависимость селективности по мутности от продолжительности фильтрации при расходе катионирующего реагента 25 (а); 10 (б); 5 % (в) и давлениях 1,0 (1); 0,8 (2) 0,6 (3); 0,4 (4); 0,2 МПа (5).

приводит к снижению его общей пористости. Зависимости рис.3–6 и табл.2, 3 свидетельствуют о том, что в результате этого уплотнения уменьшается и максимальный размер пор, что приводит к возрастанию задерживающей способности мембран [3].

Образцы мембран, полученных с расходом катионирующего реагента 5 %, показали лучшие результаты по остаточной мутности и цветности. Для расхода реагента 25 % после выхода

на установившийся режим фильтрации при всех исследованных давлениях мутность была одинаковой и составила 9,3 мг/дм³.

С увеличением расхода катионирующего реагента снижается селективность по цветности. Лучшие результаты получены для расхода катионирующего реагента 5 %: селективность по цветности находится в диапазоне от 85,0 (при 0,4 МПа) до 89,2 % (при 1,0 МПа). Минимальные значения селективности имеют образцы,

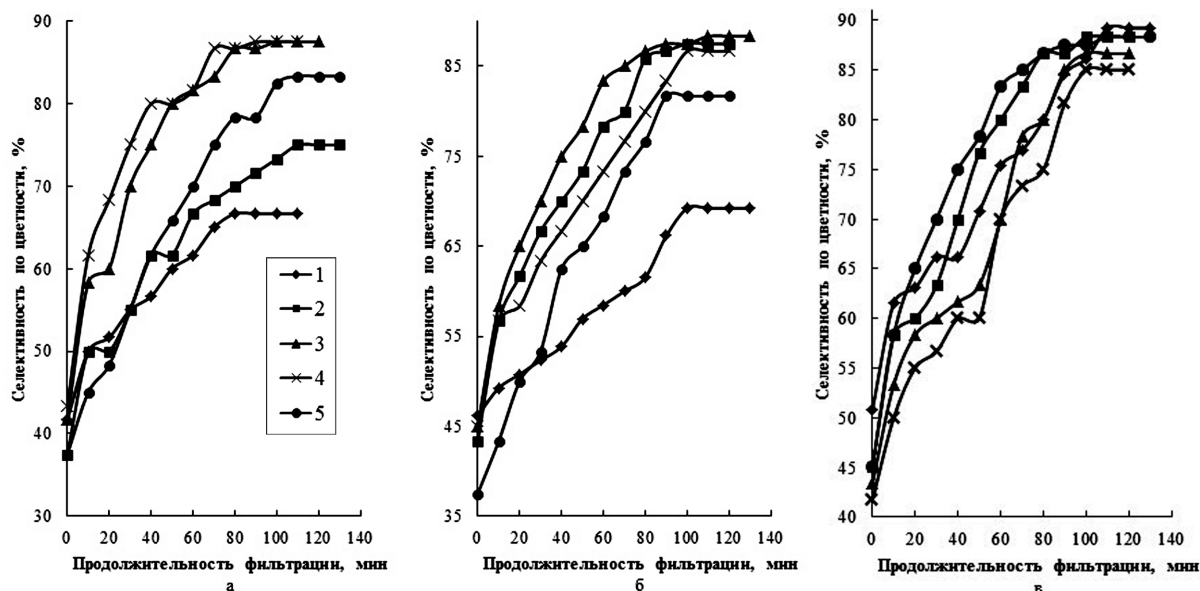


Рис.6. Зависимость селективности по цветности от продолжительности фильтрации при расходе катионирующего реагента 25 (а); 10 (б); 5 % (в) и давлениях 1,0 (1); 0,8 (2) 0,6 (3); 0,4 (4); 0,2 МПа (5).

полученные при расходе соли 10 и 25 % и давлении 1,0 МПа.

Наибольшая селективность по цветности (89,2 %) достигается для расхода соли 5 % при давлении 1 МПа. Близкие к максимальной значения селективности получены для расхода соли 5 % при давлении 0,8 МПа и 0,2 % (88,3 %); для расхода соли 10 % при

давлении 0,6 МПа (88,3 %), 0,8 МПа (87,5 %) и 0,4 МПа (86,7 %).

При сравнении эксплуатационных характеристик полученных мембран с серийными ультрафильтрационными мембранами выявлено, что их удельная производительность при давлении 0,4 МПа примерно в 50 раз, а селективность на 27 % выше, чем аналогичные характеристики

Таблица 3. Динамика изменения селективности мембран по мутности и цветности

Давление, МПа	Селективность по мутности, %		Селективность по цветности, %		Увеличение селективности при установившемся режиме	
	в начале фильтрования	при установившемся режиме	в начале фильтрования	при установившемся режиме	по мутности, %	по цветности, разы
Расход катионирующего реагента 25 % от а.с.в.						
0,2	74,8	93,5	37,5	83,3	25,0	2,2
0,4	74,8	93,5	43,3	87,5	25,0	2,0
0,6	77,2	93,2	41,7	87,5	20,7	2,1
0,8	70,7	93,2	37,5	75,0	31,8	2,0
1,0	79,7	93	41,7	66,7	16,7	1,6
Расход катионирующего реагента 10 % от а.с.в.						
0,2	75,6	99,7	37,5	81,7	31,9	2,2
0,4	77,2	99,7	45,0	86,7	29,1	1,9
0,6	82,0	99,7	45,0	88,3	21,6	2,0
0,8	79,7	99,7	43,3	87,5	25,1	2,0
1,0	70,7	93,2	46,2	69,2	31,8	1,5
Расход катионирующего реагента 5 % от а.с.в.						
0,2	82,0	99,7	45,0	88,3	21,6	2,0
0,4	78,8	96,5	41,7	85,0	22,5	2,0
0,6	77,9	99,7	43,3	86,7	28,0	2,0
0,8	80,4	99,7	45,0	88,3	24,0	2,0
1,0	83,6	100,0	50,8	89,2	19,6	1,8

ацетатцеллюлозних мембран УАМ-500 при ультрафільтрації лігносульфонатів [3].

Выводы

В результате проведенных исследований были получены мембраны из модифицированной целлюлозы, которые позволяют обеспечить селективность фильтрации по отношению к взвешенным и коллоидным частицам, обуславливающим мутность воды до 100 %, по отношению к растворимым окрашивающим веществам (гуматам) — до 89 %, при достаточной производительности до 0,195 м³/(м²·ч), то есть на уровне ультрафильтрационных мембран. Такие мембраны могут использоваться для предварительной подготовки воды перед более глубокой очисткой. Отсутствие вредных для здоровья человека веществ позволяет использовать их для очистки питьевой воды или других жидкостей, в которых молекулярная масса растворенных компонентов намного больше молекулярной массы растворителя.

Список литературы

1. Гомеля М.Д., Мовчанюк О.М. Фільтрувальний матеріал для баромембранного очищення води. *Вісник НТУУ «КПІ». Сер. Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження*. 2014. 1 (12). С. 45–51.
2. Орлов. Ультра- и микрофильтрация. Теоретические основы. М. : Моск. хим.-технол. ин-т, 1990. 174 с.
3. Брык М.Т., Цапюк Е.А. Ультрафильтрация. Киев : Наук. думка, 1989. 288 с.
4. Фрог Б.Н., Первов А.Г. Водоподготовка : Учеб. для вузов. М. : Ассоциация строит. вузов, 2014. 512 с.
5. Пат на корис. модель 118067 Укр., МПК В 01 D 71/10, D 21 Н 27/08. Целюлозний фільтрувальний матеріал. О.М.Мовчанюк, М.Д.Гомеля, М.Є. Затірка, А.О. Нагай. Опубл. 25.07.17, Бюл. № 14.
6. Мовчанюк О.М., Белінська О.О. Основні принципи формування пористої структури целюлозних фільтрувальних матеріалів. *Вісник НТУУ «КПІ». Сер. Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження*. 2015. 1 (13). С. 48–52.

Поступила в редакцію 29.05.18

Мовчанюк О.М., канд. техн. наук,

Гомеля М.Д., докт. техн. наук, проф.

Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського, Київ
просп. Перемоги, 37, 03056 Київ, Україна, e-mail: movchaniukom@gmail.com

Оцінка ефективності мембран на основі модифікованої целюлози

Вивчено отримання з сульфатної хвойної вибіленої целюлози внаслідок її модифікації мембран для очищення води від змулених та колоїдних часток, що обумовлюють її каламутність, а також розчинних речовин, що обумовлюють її кольоровість. Досліджено вплив витрати катіонуючого реагенту на модифікацію целюлозного волокна, а також тиску та тривалості фільтрації на експлуатаційні характеристики мембран (питому продуктивність, кольоровість та каламутність, селективність по кольоровості та каламутності) при фільтруванні модельного розчину гуматів. *Бібл. 6, рис. 6, табл. 3.*

Ключові слова: целюлоза хвойна, амонійна сіль, катіонування целюлози, мембрани, розчин гуматів, ультрафільтрація, питома продуктивність, селективність, перміат, каламутність, кольоровість.

Movchaniuk O.M., Candidate of Technical Sciences,
Gomelya N.D., Doctor of Technical Sciences, Professor
Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, Kiev
 37, Peremohy Ave., 03056 Kiev, Ukraine, e-mail: movchaniukom@gmail.com

Efficiency Estimation of Modified Cellulose Based Membranes

The article is focused on production of softwood sulfate bleached cellulose modified based membranes for water filtering from suspended and colloidal particles causing water turbidity and from soluble substances determining colourity of water as well. The influence of cationization agent consumption on cellulose fiber modification, pressure and duration of filtering on operational characteristics of membranes (specific capacity, colourity, turbidity of water, selectivity according to water turbidity and colourity) when filtering of simulative humates solution, has been examined. *Bibl. 6, Fig. 6, Tab. 3.*

Key words: softwood cellulose, ammonium salt, cellulose cationization, membranes, humates solution, ultrafiltration, specific capacity, selectivity, permeate, turbidity, colourity.

References

1. Homelia M.D., Movchaniuk O.M. Fil'truval'nyj material dlia baromembrannoho ochyschennia vody. [1. [Filter material for barometric water purification]. *Visnyk NTUU «KPI». Ser. Khimichna inzheneriia, ekolohiia ta resursozberezhennia.* 2014. 1 (12). P. 45–51. (Ukr.)
2. Orlov. Ul'tra- i mikrofil'tracija. Teoreticheskie osnovy [Ultra- and microfiltration. Theoretical basis]. Moscow : Moskovskiy khimiko-tehnologicheskij institut im. D.I. Mendeleeva, 1990. 174 p. (Rus.)
3. Bryk M.T., Capjuk E.A. Ul'trafil'tracija [Ultrafiltration]. Kiev : Naukova dumka, 1989. 288 p. (Rus.)
4. Frog B.N., Pervov A.G. Vodopodgotovka [Water treatment]. Moscow : Asociacija stroitelnykh vuzov, 2014. 512 p. (Rus.)
5. Pat. na korysnu model' 118067 Ukr., MPK B 01 D 71/10, D 21 N 27/08. Tseliuloznyj fil'truval'nyj material [Cellulose filter material]. O.M.Movchaniuk, M.D.Homelia, M.Ye. Zatirka, A.O.Nahaj. Publ. 25.07.17, Bul. 14. (Ukr.)
6. Movchaniuk O.M., Bielins'ka O.O. Osnovni pryncypy formuvannia porystoi struktury tseliuloznykh fil'truval'nykh materialiv [Basic principles of formation of porous structure of cellulose filter materials]. *Visnyk NTUU «KPI». Ser. Khimichna inzheneriia, ekolohiia ta resursozberezhennia.* 2015. 1 (13). pp. 48–52. (Ukr.)

Received May 29, 2018