

Л.Ю. Юрлова, А.П. Криворучко, Б.П. Яцик

ВЛИЯНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА НА УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ Cr(VI) ИЗ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ВОД

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев
krivoruchko@ukr.net

Исследована возможность использования полиэтиленimina с разной молекулярной массой для очистки загрязненных вод от Cr(VI) методом ультрафильтрации. Определено влияние pH среды, концентрации и молекулярной массы полиэтиленimina на степень удаления Cr(VI) из вод, содержащих хром. Эффективность очистки воды от Cr(VI) практически не зависит от молекулярной массы применяемого полиэтиленimina.

Ключевые слова: высокомолекулярные реагенты, полиэтиленimin, ультрафильтрация, хромат-анионы.

Введение. Ионы тяжелых металлов, в том числе и хрома, могут поступать в окружающую среду из различных источников. Это шахтные (рудничные) воды, которые по происхождению в основном являются природными или грунтовыми подпочвенными водами [1]. В районах залегания полиметаллических руд даже поверхностные воды за счет грунтовых содержат растворенные соли тяжелых металлов в концентрациях, во много раз превышающих их ПДК в воде водоемов. Традиционными загрязнителями природных вод ионами тяжелых металлов также являются машиностроительные предприятия, заводы черной и цветной металлургии, фабрики обогащения руд. Однако основной вклад в загрязнение природных вод ионами тяжелых металлов вносят гальванические производства [2]. Одним из тяжелых металлов, наиболее трудно извлекаемых из загрязненных вод, является хром. Соединения Cr(III) и, особенно, Cr(VI) относятся к третьему классу опасности. ПДК хрома в воде водоемов хозяйственно-бытового водопользования составляют 0,5 мг/дм³ для Cr(III) и 0,05 мг/дм³ для Cr(VI), в воде водоемов рыбохо-

© Л.Ю. Юрлова, А.П. Криворучко, Б.П. Яцик, 2014

зайственного использования – соответственно 0,005 и 0,001 мг/дм³ [3].

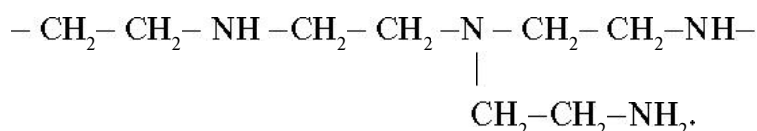
Для очистки воды от соединений хрома используют различные химические, биологические, физико-химические методы [4 – 6], в том числе и баромембранные [7]. В частности, применение комплексообразующих реагентов, высокомолекулярных флокулянтов либо ПАВ в процессах ультрафильтрации является достаточно эффективным [8, 9]. Метод комплексообразования – ультрафильтрации с применением высокомолекулярных комплексообразующих реагентов был предложен в [10, 11] в основном для извлечения катионов металлов. Также отмечена возможность использования высокомолекулярных веществ для удаления неорганических анионов из загрязненных вод [11]. Однако применение указанного метода ограничено проблемами подбора реагента, обработки концентрата для его возврата в систему и извлечения удаляемого элемента [11, 12].

Цель данной работы – исследование возможности использования реагентно-усиленной ультрафильтрации для очистки загрязненных вод от Cr(VI).

Методика эксперимента. Рабочие растворы, содержащие хром, готовили из соли K₂CrO₄ ("х.ч") растворением соответствующей навески в дистиллированной воде при концентрации Cr(VI) в них 10 мг/дм³. Необходимые значения pH создавали введением растворов HCl, NaOH и измеряли с помощью иономера И-160. Исследования проводили в диапазоне pH 3 – 11. Объем растворов составлял 0,5 дм³. В ходе эксперимента отбирали пробы пермеата объемом 40 см³. Степень отбора – 0,6. Содержание в них Cr(VI) определяли фотометрическим методом [13] с использованием прибора Unicо 1201.

Эксперименты проводили в тупиковом режиме на стандартной ячейке УФМ объемом 1 дм³ при рабочем давлении 200 кПа и интенсивном перемешивании раствора над мембраной с помощью магнитной мешалки (~ 300 об/мин). Рабочее давление для проведения ультрафильтрационного процесса было определено ранее [14] как оптимальное. В работе использовали полисульфонамидную ультрафильтрационную (УФ) мембрану УПМ-20 (фирма "Владипор", Россия) со средним размером пор 20 нм, молекулярно-массовый предел задерживания которой составлял ~ 20 кДа.

Для улучшения извлечения Cr(VI) из водных растворов применяли полиэтиленимин (ПЭИ, фирма "Fluka-Aldrich", США) с разветвленной структурой и молекулярной массой (М.м.), составляющей 10000 (10 кДа) и 60000 (60 кДа). Формулу элементарного звена ПЭИ можно записать следующим образом:



Концентрация ПЭИ составляла 0,03 – 0,30 г/дм³.

Исходя из полученных экспериментальных данных, были рассчитаны основные характеристики баромембранных процессов:

– коэффициент задерживания (R) Cr(VI) [15]

$$R = 1 - \frac{C_f}{C_0},$$

где C_f и C_0 – концентрации Cr(VI) соответственно в пермеате и исходном растворе;

– трансмембранный поток (J_v) [16]

$$J_v = \frac{V}{S \cdot t},$$

где V – объем раствора, прошедшего через мембрану площадью S за единицу времени t ;

– степень отбора пермеата (Φ) [16]

$$\Phi = \frac{V_f}{V_0},$$

где V_f и V_0 – объемы соответственно отбираемого пермеата и исходного раствора.

Результаты и их обсуждение. Как установлено ранее [17], наиболее высокие результаты очистки воды от Cr(VI) методом ультрафильтрации с помощью мембраны УПМ-20 в отсутствие каких-либо добавок ($R = 0,77 - 0,82$) получены при pH 7 – 10 (таблица). Можно предположить, что улучшение задерживания Cr(VI) связано с сорбцией соединений хрома на поверхности исследуемых мембран и повышением степени гидратации ионов [1], причем задерживание Cr(VI) скачкообразно зависит от pH. Это обусловлено тем, что в водных растворах хром находится в виде различных анионов [18]. При этом трансмембранный поток с повышением степени задерживания Cr(VI) монотонно уменьшается. Это связано, скорее всего, с образованием динамической мембраны из соединений Cr(VI), сорбированных на поверхности мем-

браны УПМ-20, а также, возможно, частично – в ее порах, что и препятствует потоку раствора.

Зависимость коэффициента задерживания Cr(VI) (R) и трансмембранного потока (J_v) от pH раствора для мембраны УПМ-20

Характеристики УФ-процесса	pH рабочего раствора, содержащего хром									
	3	4	5	5,5	6	7	8	9	10	11
R	0,46	0,48	0,50	0,56	0,61	0,77	0,79	0,82	0,79	0,54
J _v , мкм/с	18,3	17,5	16,7	15,9	15,1	14,8	14,4	12,9	11,7	12,5

Введение ПЭИ в модельные растворы, содержащие хром, приводит к существенному повышению их степени очистки от Cr(VI) в процессе ультрафильтрации (рис. 1, 2, кривые I) при использовании полиэтилен-имина с М.м 10 кДа (ПЭИ₁₀) и 60 кДа (ПЭИ₆₀). Хромат-анионы могут образовывать ассоциаты с четвертичными аминогруппами ПЭИ за счет сил электростатического взаимодействия. Особенно это заметно при pH 5,5 – 8. Коэффициент задерживания Cr(VI) (pH 6) при ультрафильтрационной очистке данных растворов увеличивается от 0,56 до максимально возможного 0,999. Это связано с тем, что при pH 5 – 6 электронодонорные иминогруппы ПЭИ становятся положительно заряженными. Именно при pH 5 – 6 ПЭИ образует такую протонированную форму, которая лучше всего ассоциирует с хромат-анионом [19]. В более кислой области происходит дальнейшее протонирование ПЭИ и образование таких его форм, которые не могут ассоциировать с хромат-анионами в должной степени. В результате уменьшается доступность атомов азота для образования ассоциатов Cr(VI) – ПЭИ. В более щелочной области pH происходит частичный гидролиз образованных ассоциатов Cr(VI) – ПЭИ.

Следует отметить, что коэффициенты задерживания хромат-анионов с помощью ПЭИ₁₀ несколько выше, чем с ПЭИ₆₀. Это, возможно, связано с тем, что молекулярная масса ПЭИ₁₀ соответствует молекулярно-массовому пределу задерживания мембраны УПМ-20 (~ 20 кДа). ПЭИ₁₀ и его ассоциаты Cr(VI) – ПЭИ могут попадать в поры этой мембраны и частично перекрывать их, тем самым повышая степень очистки воды от Cr(VI). Также улучшению процесса очистки способствует образование динамической мембраны из ПЭИ и его

ассоциатов Cr(VI) – ПЭИ непосредственно на поверхности мембраны УПМ-20. В случае применения ПЭИ₆₀ основную роль играет именно динамическая мембрана на поверхности полимерной мембраны, так как ПЭИ₆₀ из-за больших размеров, вероятно, не попадает в поры мембраны. Вследствие этого и трансмембранные потоки через мембрану УПМ-20 несколько выше в случае применения ПЭИ₆₀ (см. рис. 1,2, кривая 2).

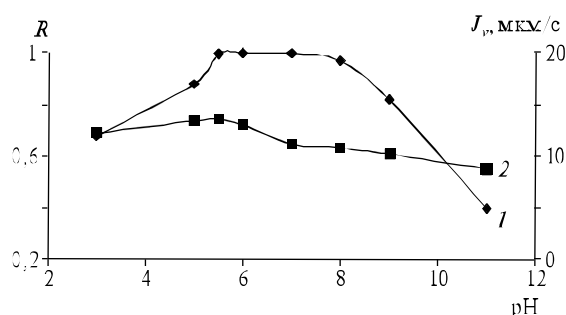


Рис. 1. Зависимость коэффициента задерживания (R) Cr(VI) мембраной УПМ-20 (1) и трансмембранного потока (J_v) (2) от pH раствора при соотношении массовых концентраций ПЭИ₁₀: Cr(VI), равном 20 : 1.

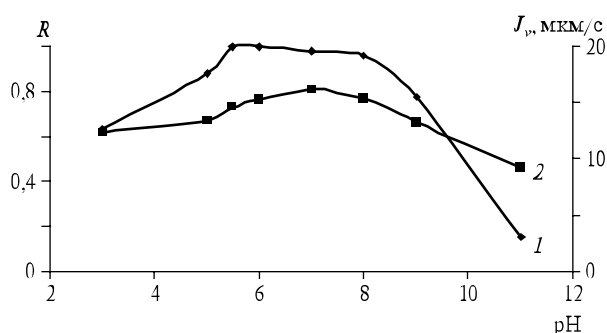


Рис. 2. Зависимость коэффициента задерживания Cr(VI) мембраной УПМ-20 (1) и трансмембранного потока (2) от pH раствора при соотношении массовых концентраций ПЭИ₆₀: Cr(VI), равном 20 : 1.

Также было исследовано влияние соотношения массовых концентраций ПЭИ : Cr(VI) на процесс очистки вод, содержащих хром. Как видно из рис. 3, 4, наиболее эффективные коэффициенты задерживания Cr(VI) (0,997 – 0,998) получены при соотношении ПЭИ:Cr(VI), равном 20 : 1 и выше и для ПЭИ₁₀, и для ПЭИ₆₀. При таком соотноше-

нии происходит наиболее полное связывание хромат-анионов в ассоциаты с ПЭИ.

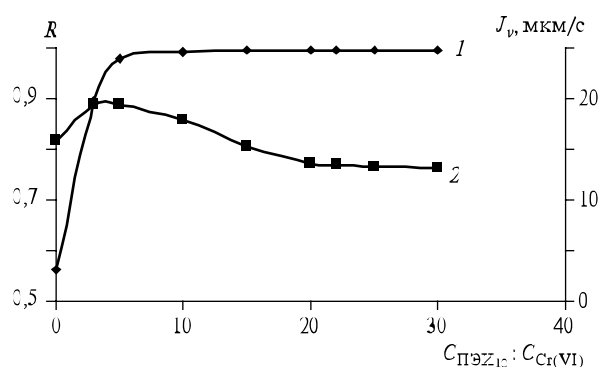


Рис. 3. Зависимость коэффициента задерживания Cr(VI) мембраной УПМ-20 (1) и трансмембранного потока (2) от соотношения массовых концентраций $\text{ПЭИ}_{10} : \text{Cr(VI)}$ при pH 5,5.

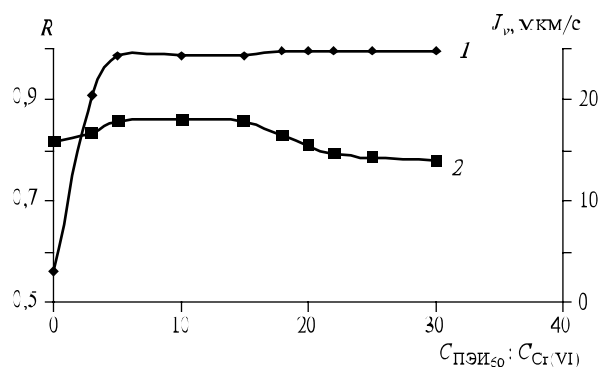


Рис. 4. Зависимость коэффициента задерживания Cr(VI) мембраной УПМ-20 (1) и трансмембранного потока (2) от соотношения массовых концентраций $\text{ПЭИ}_{60} : \text{Cr(VI)}$ при pH 5,5.

Приведенное соотношение массовых концентраций существенно превышает стехиометрическое, что связано с невысокой константой устойчивости ассоциатов $\text{Cr(VI)} - \text{ПЭИ}$ [20]. При соотношении массовых концентраций $\text{ПЭИ} : \text{Cr(VI)} < 20 : 1$ коэффициенты задерживания Cr(VI) невелики, так как добавляемого количества ПЭИ недостаточно для образования его прочных ассоциатов с хромат-анионами. При соотношении $\text{ПЭИ} : \text{Cr(VI)} > 20 : 1$ коэффициенты задерживания Cr(VI) высоки,

однако повышение концентрации высокомолекулярного полимера является нецелесообразным, так как увеличивается вязкость растворов. При этом уменьшается трансмембранный поток (от 19,5 до 13 мкм/с – для ПЭИ₁₀ и от 18 до 14 мкм/с – для ПЭИ₆₀), что видно из рис. 3, 4 (кривые 2). Более существенное уменьшение трансмембранного потока при использовании ПЭИ₁₀ по сравнению с ПЭИ₆₀ объясняется, как уже отмечалось выше, возможным попаданием ПЭИ₁₀ и его ассоциатов с Cr(VI) в поры мембраны УПМ-20 и частичным их перекрытием наряду с образованием динамической мембраны из ПЭИ и его ассоциатов Cr(VI) – ПЭИ непосредственно на поверхности УФ-мембраны. Кроме того, использование большего количества дорогостоящего полиэлектролита увеличивает стоимость процесса ультрафильтрационной очистки воды.

В результате проведенных исследований выявлено, что молекулярная масса ПЭИ практически не влияет на степень очистки воды от хромат-анионов: в случае применения и ПЭИ₁₀, и ПЭИ₆₀ при соотношении массовых концентраций ПЭИ : Cr(VI), равном 20 : 1 и выше, при pH 5 – 6 получены высокие коэффициенты задерживания Cr(VI) – 0,998–0,999. То есть использование любого из этих ПЭИ является достаточно эффективным в таких условиях.

При pH > 6 и pH < 5 степень очистки воды от Cr(VI) несколько выше при использовании ПЭИ с М.м., равной 10000. В то же время трансмембранный поток немного увеличивается при использовании ПЭИ с М.м., равной 60000. То есть при pH > 6 и pH < 5 выбирать полиэтиленмин необходимо исходя из требуемого результата: для получения более высоких коэффициентов задерживания хромат-анионов следует применять ПЭИ₁₀, а для более быстрого процесса, не требующего максимальной степени очистки воды от Cr(VI), – ПЭИ₆₀.

Выводы. Анализируя полученные данные, можно прийти к заключению:

– процесс реагентно-усиленной ультрафильтрации можно эффективно использовать для очистки вод, содержащих хром, причем степень очистки воды от Cr(VI) достигает максимально возможного значения – 0,999;

– применение метода реагентно-усиленной ультрафильтрации с использованием полиэтиленмина с молекулярной массой, равной 10000 или 60000, для удаления Cr(VI) из загрязненных вод наиболее эффективно при соотношении массовых концентраций ПЭИ : Cr(VI) ≥ 20 : 1 и pH 5 – 6;

- степень очистки воды от Cr(VI) практически не зависит от молекулярной массы применяемого ПЭИ;
- выбор ПЭИ зависит от требуемого результата.

Резюме. Досліджено можливість використання поліетиленіміну з різною молекулярною масою для очистки забруднених вод від Cr(VI) методом ультрафільтрації. Визначено вплив рН середовища, концентрації та молекулярної маси поліетиленіміну на ефективність видалення Cr(VI). Ступінь очистки води від Cr(VI) практично не залежить від молекулярної маси застосованого поліетиленіміну.

L.Yu. Yurlova, A.P. Kryvoruchko, B.P. Yatsik

INFLUENCE OF POLYETHYLENEIMINE ON ULTRAFILTRATION REMOVAL OF Cr(VI) FROM CONTAMINATED WATERS

Summary

The possibility of using of high-molecular reagent – polyelectrolyte polyethyleneimine with different molecular weights for purification of contaminated water from Cr(VI) by ultrafiltration method has been studied. It was investigated the influence of pH, concentration and molecular weight of PEI on the purification process. Degree of water purification from Cr(VI) is almost independent of the molecular weight of PEI used.

Список использованной литературы

- [1] *Лаверухина А.Н., Юкина Л.В.* Аналитическая химия хрома. – М.: Наука, 1979. – 218 с.
- [2] *Скрылев Л.Д., Сазонова В.Ф.* Коллоидно-химические основы защиты окружающей среды от ионов тяжелых металлов. – К.: УМК ВО, 1992. – 216 с.
- [3] *Беспамятнов Г.П., Кротов Ю.А.* Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. – Л.: Химия, Ленинград. отд-ние, 1985. – 528 с.
- [4] *Neagu V, Mikhalovsky S.* // *Hazard. Materials.* – 2010. – **183**, N 1/3. – P. 533–540.

- [5] *Erdem M., Tumen F.* // *Ibid.* – 2004. – 109, N 1/3. – P. 71–77.
- [6] *Kumar P.A., Ray M., Chakraborty S.* // *Ibid.* – 2007. – 143, N 1/2. – P. 24–32.
- [7] *Первов А.Г.* Современные высокоэффективные технологии очистки питьевой и технической воды с применением мембран: обратный осмос, нанофильтрация, ультрафильтрация. – М.: Изд-во ассоциации строит. вузов, 2009. – 232 с.
- [8] *Ghosh G., Bhattacharya P.K.* // *Chem. Eng. J.* – 2006. – 119, N 1. – P. 45–53.
- [9] *Bade R., Lee S.H., Jo S. et al.* // *Desalination.* – 2008. – 229, N 1/3. – P. 264–278.
- [10] *Kryvoruchko A.P., Atamanenko I.D., Yurlova L.Yu., Goncharuk V.V.* // *Desalination and Water Treatment.* – 2009. – 4. – P. 281–286.
- [11] *Geckeler K.E., Volchek K.* // *Environ. Sci. and Technol.* – 1996. – 30, N 3. – P. 725–734.
- [12] *Delalio A., Goncharuk V.V., Kornilovich B.Yu., Kryvoruchko A.P., Yurlova L.Yu., Pshinko G.N.* // *J. Water Chem. and Technol.* – 2003. – 25, N 6. – P. 43–50.
- [13] *Марченко З.* Фотометрическое определение элементов. – М.: Мир, 1971. – 502 с.
- [14] *Yurlova L., Kryvoruchko A., Kornilovich B.* // *Desalination.* – 2002. – 144. – P. 255–260.
- [15] *Tsapiuk E.A.* // *J. Membrane Sci.* – 1997. – 124. – P. 107–117.
- [16] *Брык М.Г.* Енциклопедія мембран: У 2 т. – К.: Вид. дім "Києво-Могилянська академія", 2005. – Т. 2. – 684 с.
- [17] *Yurlova L.Yu., Kryvoruchko A.P., Dolenko S.O., Romaniukina I.Yu.* // *J. Water Chem. and Technol.* – 2013. – 35, N 1. – P. 8–14.
- [18] *Аникин В.Ю., Басаргин Н.Н., Косолатова Н.И. и др.* // Завод. лаб. "Диагностика материалов". – 2008. – 74, № 6. – С. 15–19.
- [19] *Jarvis N.V., Wagener J.M.* // *Talanta.* – 1995. – 42, N 2. – P. 219–226.
- [20] *Гембицкий П.А., Жук Д.С., Каргин Д.А.* Полиэтиленимин. – М.: Наука, 1971. – 104 с.

Поступила в редакцию 21.05.2013 г.