

УДК 628.1.16:544.725.2:66 – 96:54 – 126:661.183.122

**В.В. Гончарук<sup>1</sup>, Л.В. Дубровина<sup>1</sup>, Д.Д. Кучерук<sup>1</sup>,  
А.О. Самсоны-Тодоров<sup>1</sup>, В.М. Огенко<sup>2</sup>, И.В. Дубровин<sup>3</sup>**

**ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ КРАСИТЕЛЕЙ  
КЕРАМИЧЕСКИМИ МЕМБРАНАМИ,  
МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ПИРОУГЛЕРОДОМ  
ИЗ КАРБЕНИЗИРОВАННОГО ПОЛИИЗОЦИАНАТА**

<sup>1</sup>Институт коллоидной химии и химии воды  
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев;

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского  
НАН Украины, г. Киев;

<sup>3</sup>Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, г. Киев  
dubrovina@ua.fm

*Проведена пироуглеродная модификация микрофилтратционных керамических мембран из оксида алюминия карбонизацией полиизоцианата. Структуру пироуглерода регулировали при помощи воды, глицерина и хлорида никеля. Воду от красителей очищали баромембранным методом при давлении в диапазоне 0,5 – 1,1 МПа. Коэффициент задерживания и удельная производительность у модифицированных мембран для прямого алого колеблется соответственно от 84,3 до 99,99% и от 0,8 до 32,5 дм<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·ч), а для бриллиантового – от 45 до 99,99% и от 2,5 до 8,8 дм<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·ч), и определяются они не только рабочим давлением, но и структурой пироуглерода.*

**Ключевые слова:** керамические мембраны, красители, очистка воды, пироуглеродная модификация, полиизоцианат.

**Введение.** В последнее десятилетие для очистки воды от различных примесей широко используют мембранные методы. Мембраны, применяемые в таких методах очистки, должны удовлетворять целому ряду требований – быть механически и химически стойкими, иметь высокую задерживающую способность, производительность и др. [1 – 3]. Для получения мембран используют как неорганические (керамика,

© В.В. Гончарук, Л.В. Дубровина, Д.Д. Кучерук, А.О. Самсоны-Тодоров,  
В.М. Огенко, И.В. Дубровин, 2016

стекла или металлы), так и полимерные материалы. Модифицирование этих материалов применяется для получения такой пористой структуры мембраны, которая соответствовала бы требуемому процессу разделения. Одним из вариантов решения задачи уменьшения пор в керамических мембранах и изменения их селективных свойств может быть модификация мембран пироуглеродом. При термическом разложении полимерных прекурсоров в твердой фазе образуются такие нанопористые углеродные структуры, как активные угли, углеродные молекулярные сита, стеклоуглерод, нановолокна, нанотрубки и др. Углерод образуется на поверхности и в объеме пор мембраны [4 – 6].

Синтетические органические красители нашли практически неограниченное использование в жизни современного человека. Поэтому для удаления их из воды достаточно успешно применяют модифицированные керамические мембраны [7 – 10].

Цель данной работы – исследование эффективности очистки воды от красителей керамическими мембранами, модифицированными углеродом, полученным при карбонизации полиизоцианата.

**Методика эксперимента.** Для пироуглеродной модификации использовали керамические мембраны из оксида алюминия Хустского керамического завода (Украина). Мембраны представляют собой трубки с наружным и внутренним диаметром соответственно 12 и 6 мм, со средним диаметром пор в разделяющем слое 0,6 – 0,7 мкм. Мембраны практически не задерживают красители любого типа [9].

В качестве прекурсора карбонизации использовали полиизоцианат (ПИЦ) марки IsoPMDI92140 ("Elastogran", Германия), который является продуктом на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата (концентрация NCO-групп составляет 31%, а средняя функциональность ~ 2,7). Были получены следующие образцы мембран (мембрана 0 – исходная мембрана): мембрана I – исходную мембрану обработали только ПИЦ; мембрана II – растворами ПИЦ в этилацетате и хлорида никеля в глицерине; мембрана III – ПИЦ и раствором хлорида никеля в глицерине; мембрана IV – ПИЦ и раствором хлорида никеля в воде. Карбонизацию проводили при 750°C в потоке аргона в течение 20 мин, линейная скорость нагрева составляла 10 град/мин.

Рентгенофазовый анализ (РФА) модифицированных пироуглеродом мембран проводили методом порошковой дифрактометрии при помощи дифрактометра ДРОН-3М в использовании источника излучения  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 0,1544178$  нм) в диапазоне углов от 10 до 70 2 $\theta$ .

Кажущуюся плотность ( $d_{\text{каж}}$ ) и пористость мембран по поглощению четыреххлористого углерода ( $W$ ) определяли по методикам, приведенным в [11].

Для определения степени очистки воды от красителей использовали модельные растворы анионного красителя прямого алого (Пра) с концентрацией, составляющей 300 мг/дм<sup>3</sup>, и катионного красителя бриллиантового зеленого (БЗ) с концентрацией 50 мг/дм<sup>3</sup>, а от ионов Ca<sup>2+</sup> – раствор CaCl<sub>2</sub> с концентрацией 100 мг/дм<sup>3</sup>. Концентрацию красителей определяли с помощью фотоэлектроколориметра КФК – 2МП, а Ca<sup>2+</sup> – трилонометрически.

Свойства мембран изучали на лабораторной баромембранной установке, работающей в проточно-рециркуляционном режиме при рабочем давлении в диапазоне от 0,5 до 1,1 МПа [7]. По полученным данным рассчитывали коэффициент задерживания ( $R$ , %) и удельную производительность ( $J_v$ , дм<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·ч)) мембран [3].

**Результаты и их обсуждение.** Выбор ПИЦ как прекурсора карбонизации обусловлен тем, что его функциональность  $> 2$ ; NCO-группы легко вступают в реакцию с молекулами воды и гидроксильными группами, в результате чего образуется трехмерный полимер, химически связанный с поверхностью пор мембраны и являющийся полиакриленуретанмочевинной [12]. При карбонизации этого полимера образуется пористый пироуглеродный материал не только на поверхности пор исходной мембраны, но и заполняющий их. После карбонизации мембраны приобретают черный или серо-черный цвет с металлическим блеском.

РФА показал, что материал мембран состоит из оксида алюминия – корунда, углерода, включая графит (рефлексы 26,6; 27,4 и 54,0 2 $\Theta$ ), и металлического никеля (рефлексы 44,9; 52,3 и 75,5 2 $\Theta$ ), который образовался при восстановлении Ni<sup>2+</sup> продуктами карбонизации полимера (мембраны II – IV) [13].

Как видно из таблицы, пироуглеродная модификация привела к уменьшению как кажущейся плотности (углерод легче, чем оксид алюминия), так и пористости мембран. На рис. 1 представлены зависимости коэффициента задерживания  $R$  для мембран I – IV от продолжительности фильтрования раствора красителя Пра при различных значениях рабочего давления. Видно, что характер зависимостей для образцов мембран I – III практически одинаков – кривые выходят на насыщение через 2,5 – 3 ч от начала процесса фильтрования. Образец

мембраны IV, полученной с использованием водного раствора хлорида никеля, достигает насыщения в течение 1 – 1,5 ч.

Следует отметить, что для всех значений давления самые низкие коэффициенты задерживания наблюдаются у мембраны II, затем происходит их рост при переходе к мембране I, далее к мембране III и наиболее высокие – у мембраны IV. При сравнении данных рис. 1 видно, что при повышении давления до 0,9 МПа коэффициент задерживания снижается у образцов мембран I – III, и только у мембраны IV он остается равным 99,99%, однако при давлении 1,1 МПа снижается до 98,0 и у этого образца. Можно предположить, что при высоком давлении происходит продавливание красителя через поры мембран в результате концентрационной поляризации.

*Плотность и пористость модифицированных пироуглеродом мембран*

Мембрана	Свойства мембран					
	до контакта с красителем		после контакта с			
			красителем ПрА		красителем БЗ	
	$d_{\text{каж}}$ , г/см <sup>3</sup>	W, %	$d_{\text{каж}}$ , г/см <sup>3</sup>	W, %	$d_{\text{каж}}$ , г/см <sup>3</sup>	W, %
0	2,39	44,0	–	–	–	–
I	2,24	28,6	2,31	22,7	2,25	26,0
II	2,23	31,3	2,25	29,4	–	–
III	2,18	34,2	2,20	26,9	2,20	29,2
IV	2,19	30,8	2,21	29,9	2,22 <sup>x</sup>	27,2 <sup>x</sup>

<sup>x</sup> Фильтрация при 1,1 МПа.

На рис. 2 приведена зависимость  $J_v$  от рабочего давления после наступления динамического равновесия. Видно, что характер этой зависимости одинаков для всех образцов и определяется увеличением движущей силы процесса. Меньше всех удельная производительность у мембраны I, затем происходит ее рост при переходе от мембраны III к мембране II. Существенно выше она у мембраны IV. В период до наступления динамического равновесия  $J_v$  мембран снизилась на ~ 20%.

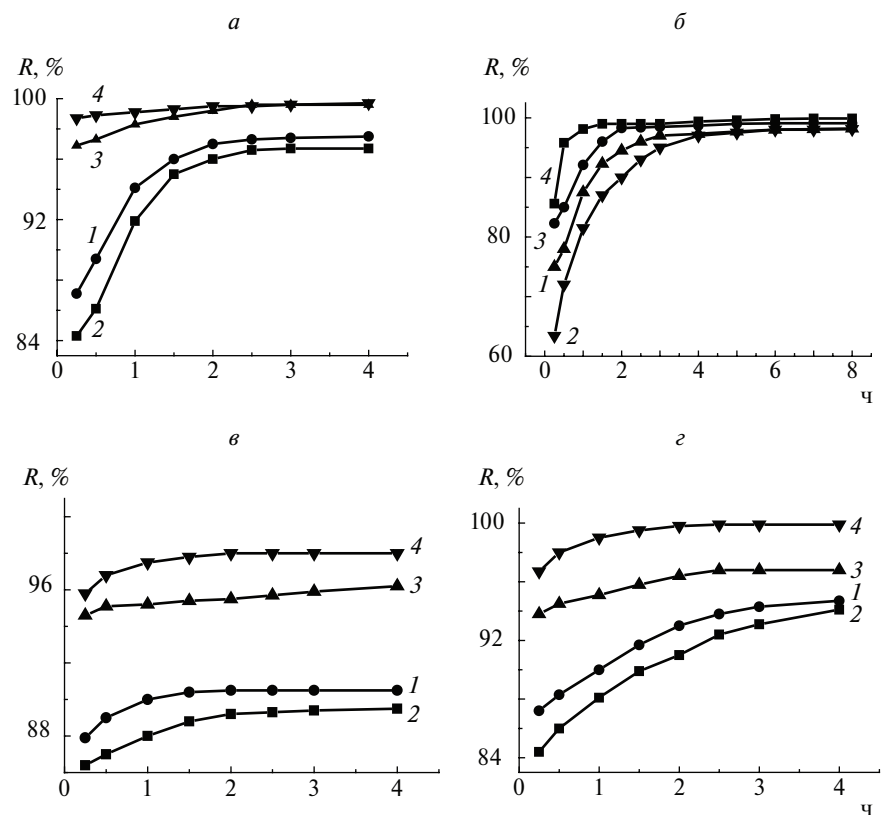


Рис. 1. Зависимость коэффициента задерживания красителя прямого алого модифицированными мембранами от продолжительности фильтрования растворов для мембран I (1), II (2), III (3) и IV (4) при давлении 0,5 (а), 0,7 (б), 0,9 (в) и 1,1 МПа (г) .

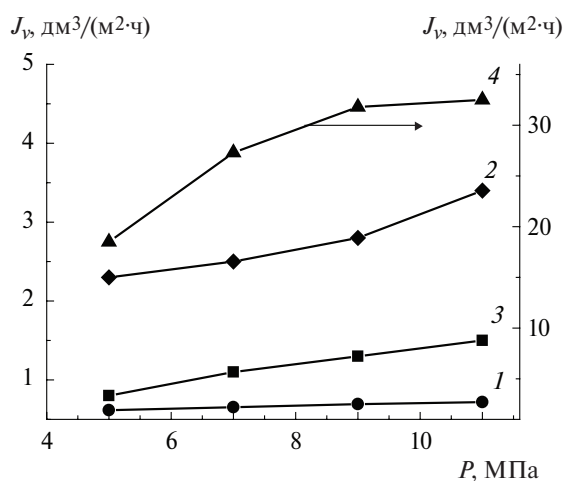


Рис.2. Зависимость удельной производительности модифицированных мембран I (1), II (2), III (3) и IV (4) по красителю прямому алому от давления.

На рис. 3 приведены результаты исследований мембран I, III и IV по очистке воды от красителя БЗ. Как видно из этого рисунка, кривые зависимости  $R$  и  $J_v$  от продолжительности фильтрования выходят на насыщение через два часа. Максимальное значение  $R$  у мембраны I составляет 78, а у мембраны III – 97% при давлении 0,7 МПа (см. рис. 3, а). Удельная производительность также выше у мембраны III, чем у мембраны I (см. рис. 3, б).

Повышение рабочего давления до 9,0 МПа приводит к снижению задерживающей способности мембран, т.е. происходит продавливание красителя через поры мембран,  $J_v$  при этом возрастает. При испытаниях мембраны IV по БЗ было установлено, что она начала работать только при давлении 1,1 МПа. В течение четырех часов пермеат оставался бесцветным, т.е. задерживающая способность составляла практически 100% (см. рис. 3, а). Сравнивая результаты по очистке воды от красителей (см. рис. 1 – 3), можно прийти к выводу, что эффективнее мембраны очищают от ПрА, чем БЗ, но с более низкой производительностью.

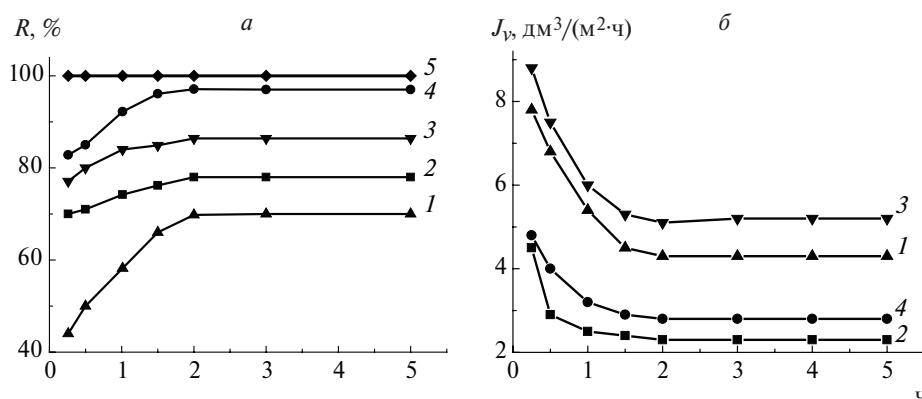


Рис. 3. Зависимость коэффициента задерживания красителя бриллиантового зеленого (а) и удельной производительности (б) для мембран I (1,2), III (3,4) и IV (5) при давлении 0,7 (2,4) 0,9 (1,3) и 1,1 МПа (5) от продолжительности фильтрования растворов.

На поверхности пироуглеродного слоя мембран, образовавшегося при карбонизации ПИЦ, находятся  $C - C$ ,  $C = C$ ,  $C - O$ ,  $COO$  и  $C - NH_x$ - группы [14]. Наличие таких групп значительно увеличивает адсорбционные свойства модифицированных мембран по отношению как к катионным красителям (ПрА), так и анионным (БЗ). образо-

вание адсорбционного слоя, состоящего из ассоциатов и отдельных ионов красителей и обладающего более тонкопористой структурой по сравнению с материалом мембраны, приводит к формированию динамической мембраны. При использовании такой мембраны повышается ее задерживающая способность, но, в то же время, снижается производительность. При установлении динамического равновесия в системе (см. рис. 1, 3) эти характеристики становятся постоянными. В таблице приведены данные по определению кажущейся плотности и пористости модифицированных мембран после фильтрования растворов ПрА и БЗ в течение 7 ч при давлении 0,7 МПа. Видно, что за счет образования динамических мембран кажущаяся плотность мембран увеличивается, а пористость уменьшается для всех образцов.

Хотя прекурсором карбонизации во всех случаях был ПИЦ, разные методики модифицирования мембран позволили получить неодинаковую структуру пироуглеродного слоя. Известно [14], что при карбонизации изоцианатсодержащих прекурсоров в матрице из оксида алюминия кроме нанопленочных структур углерода образуются фуллерены и онионы (луковичные формы пироуглерода). Такие структурные формы пироуглерода могут присутствовать в поровом пространстве всех четырех модифицированных мембран. Никель при карбонизации катализирует формирование углеродных нановолокон или нанотрубок [15]. Глицерин образует с  $\text{Ni}^{2+}$  внешнесферные комплексы и глицераты [16], ОН-группы которых реагируют с NCO-группами ПИЦ с появлением уретановых фрагментов. Эти фрагменты формируют микрообласти в составе трехмерного полимера, образующегося из ПИЦ, и изменяют структуру пироуглерода (мембраны II, III). Наличие более эффективных эксплуатационных свойств у мембраны IV можно объяснить тем, что при реакции NCO-групп с водой (водный раствор хлорида никеля) выделяется углекислый газ, который обеспечивает дополнительную пористость пироуглероду. Очевидно, что активация пироуглерода в модифицирующем слое должна привести к повышению производительности всех полученных мембран.

Ультрафильтрационные свойства модифицированных пироуглеродом мембран подтверждаются не только высокой задерживающей способностью к красителям, но и наличием таковой к ионам  $\text{Ca}^{2+}$ . Для мембраны I коэффициент задерживания по  $\text{Ca}^{2+}$  составляет 1%, мембраны III – 2,3% при рабочем давлении 0,7 МПа, мембраны IV – 26,0% при рабочем давлении 1,1 МПа.

**Выводы.** Пироуглеродная модификация керамических мембран позволила из микрофилтративных мембран получить ультрафилтративные мембраны с высокой разделяющей способностью по красителям прямому алому и бриллиантовому зеленому. Эксплуатационные свойства модифицированных мембран зависят от структуры пироуглерода, которую можно регулировать получением различных наноструктур углерода в модифицирующем слое.

**Резюме.** Проведено пірокарбонуву модифікацію мікрофільтраційних керамічних мембран з алюмінію оксиду карбонізацією поліізочіанату. Структуру пірокарбону регулювали, використовуючи воду, гліцерин та нікелю хлорид. Очищення води від барвників проводили баромембранним методом притиску від 0,5 до 1,1 МПа. Коефіцієнт затримування і питома продуктивність у модифікованих мембран для прямого ясно – червоного коливається від 84,3 до 99,99% і від 0,8 до 32,5 дм<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·год), а для брильянтового зеленого – від 45 до 97% і від 2,5 до 8,8 см<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·год), і залежать вони не тільки від робочого тиску, а і від структури піровуглецю.

*V.V. Goncharuk, L.V. Dubrovina, D.D. Kucheruk, A.O. Samsoni-Todorov,  
V.M. Ogenko, I.V. Dubrovin*

## **PURIFICATION OF WATER FROM DYES WITH THE USE OF CERAMIC MEMBRANES MODIFIED BY PYROCARBON OF CARBONIZED POLYISOCYANATE**

### **Summary**

Microfiltration ceramic membranes of aluminum oxide were subjected to pyrocarbonic modification by carbonization of polyisocyanate. The pyrocarbon structure was controlled with the use of water, glycerin and nickel chloride. The water was purified of dyes by a baromembrane method at pressures of 0,5 to 1,1 MPa. The retention rate and specific capacity of the modified membranes vary from 84,3 to 99,99% and 0,8 to 32,5 dm<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·h) for direct scarlet or from 45 to 97% and 2,5 to 8,8 dm<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>·h) for brilliant green, respectively. Not only the operating pressure but also the pyrocarbon structure affect these characteristics.



## Список использованной литературы

- [1] *Мулдер М.* Введение в мембранную технологию. – М.: Мир, 1999. – 489 с.
- [2] *Волков А.В., Корнеева Г.А., Терещенко Г.Ф.* // Успехи химии. – 2008. – **77**, №11. – С. 1053 – 1064.
- [3] *Свитцов А.А.* Введение в мембранную технологию. – М.: ДеЛи-принт, 2007. – 208 с.
- [4] *Алексеева О.К., Амирханов Д.М.* // Рос.хим.журн. – 2004. – **48**, №5. – С. 82 – 89.
- [5] *Солдатов А.П., Родионова И.А., Школьников Е.И. и др.* // Журн. физ. химии. – 2004. – **78**, №9. – С. 1659 – 1664.
- [6] *Солдатов А.П., Виткина Д.Е., Школьников Е.И. и др.* // Там же. – 2010. – **84**, №6. – С. 1128 – 1134.
- [7] *Dulneva T.Yu., Titoruk G.N., Kucheruk D.D., Goncharuk V.V.* // J. Water Chem. and Technol. – 2013. – **35**, N4. – P. 165 – 169.
- [8] *Dulneva T.Yu., Kucheruk D.D., Shvidenko V.Z. et al.* // Ibid. – 2014. – **36**, №6. – P. 284 – 287.
- [9] *Dulneva T.Yu., Kucheruk D.D.* // Ibid. – 2005. – **27**, N5. – P. 54 – 59.
- [10] *Гончарук В.В., Кучерук Д.Д., Дульнева Т.Ю.* // Доп. НАН України. – 2009. – №6. – С. 190 – 195.
- [11] *Волочко А.Т., Подболотов К.Б., Дятлова Е.М.* Огнеупорные и тугоплавкие керамические материалы. – Минск: Бел. навука, 2013. – 385 с.
- [12] *Саундерс Дж., Фриш К.* Химия полиуретанов. – М.: Мир, 1968. – 470 с.
- [13] *Чесноков В.В., Буянов Р.А.* // Успехи химии. – 2000. – **69**, №7. – С. 675 – 692.
- [14] *Думарчук В.О., Ogenko V.M., Naboka O.V. et al.* // J. Phys. Conf. Ser. – 2009. – **146**, N 012018. – P. 1 – 6.
- [15] *Dubrovina L., Naboka O., Ogenko V. et al.* // J. Mater. Sci. – 2014. – **49**, N3. – P. 1144 – 1149.
- [16] *Рубанов А.В., Девятов Ф.В., Фомичев Д.А.* // Учен. зап. Казан. ун-та, Сер. Естеств. науки. – 2012. – **154**, кн.3. – С. 54 – 63.

Поступила в редакцию 06.04.2015 г.