

УДК 628.16.08

В. М. Радовенчик, д. т. н, проф.; М. В. Карпенко

ВИКОРИСТАННЯ РОЗЧИНІВ ОРГАНІЧНИХ КИСЛОТ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ МЕМБРАННИХ БЛОКІВ БАРОМЕМБРАННИХ УСТАНОВОК

В статті описано експериментальні дослідження з використання розчинів харчових кислот для вилучення сполук заліза із мембранних блоків баромембранних установок шляхом замочування. Адже сполуки феруму тривалентного є одним із типових і одночасно складних забрудників мембранних блоків. Перевищення норми заліза у воді може викликати алергічні реакції, а органічне залізо може призвести до виразки шлунку і дванадцятипалої кишки. Висока концентрація заліза у воді створює сприятливі умови для розвитку залізобактерій, особливо в підігрійтій воді. Продукти життєдіяльності залізобактерій є канцерогенами.

Метою цього дослідження є пошук оптимальних способів очищення мембранного блоку від сполук заліза тривалентного. Варто врахувати, що цей спосіб має бути екологічно безпечним та економічно доступним, що дозволить використовувати його на практиці, збільшуючи при цьому термін служби мембранного блоку установок баромембранного очищення води.

Тому, згідно аналізу наукових джерел, було прийнято рішення використовувати розчин оксиантарної харчової кислоти для видалення сполук заліза з поверхні мембранних блоків. В лабораторних умовах було проведено дослідження ефективності впливу розчинів оксиантарної (яблучної, ф-ла $C_4H_6O_5$) та метан карбонової (оцтової, ф-ла $C_2H_4O_2$) кислот на вилучення іонів Fe^{3+} . Було проведено ряд експериментів, спостереження і оцінка вимірювань оптичної густини стандартного та робочих розчинів на фотоколориметрі, відстоювання, фільтрування, приготування робочих розчинів з яблучною та оцтовою кислотою. Також проводився аналогічний експеримент з використанням харчової лимонної кислоти, але він не дав бажаних результатів.

Отже, результати дослідження були зведені у таблицю 2 і зроблені висновки, що розчин двоосновної 6% кислоти $C_4H_6O_5$ є більш ефективним у боротьбі з осадам сполук тривалентного заліза на мембранних блоках установок баромембранного очищення води. Цей спосіб придатний до застосування в реальних умовах, так як харчовий розчин яблучної кислоти є екологічно безпечним, фінансово доступним, а при відповідному розведенні може скидатись у загальні стоки та дає кращі результати при короткотривалому замочуванні.

Ключові слова: баромембранні установки, мембранні блоки, забрудники мембран, яблучна кислота, оцтова кислота, фотоколориметрія.

Вступ

Установки баромембранного очищення води – ефективний та простий спосіб добути питну воду з морської, забрудненої, технологічної чи водопровідної води будь-якого вмісту. З розвитком технологій, збільшенням населення планети та зменшенням запасів прісної води такі установки набувають все більшої популярності. Відомо, що вони легкі в експлуатації, достатньо автоматизовані, доступні по вартості, споживають невелику кількість електроенергії та мають багато різновидів та модифікацій, залежно від сфери застосування та якісного і кількісного складу вхідної води. Проте, існує значний недолік таких установок, не вирішений до сьогодні – кожні 2 – 3 роки мембрани, які є основним очисним елементом баромембранних установок, потребують заміни.

Тому важливим завданням на сьогодні є пошук способів подовжити термін експлуатації мембранних блоків, провівши очистку від забрудників, що накопичуються на поверхні мембранних блоків, в порах мембран, тощо. До таких забрудників відносяться [1]:

- карбонат кальцію (крейда);
- сульфати кальцію (гіпс), барію і стронцію;
- оксиди заліза, марганцю, міді, нікелю, алюмінію;
- полімеризований кремній;
- неорганічні/органічні або змішані колоїдні відкладення;
- органічні відкладення природного походження;
- штучні органічні сполуки, такі як антискаланти, дисперганти, катіонітні поліелектроліти;
- мікробіологічні відкладення, такі як водорості, пліснява, гриби тощо.

Одним із типових і одночасно складних забрудників мембранних блоків є сполуки феруму тривалентного. Адже відомо [2], що залізо знаходиться у вигляді двовалентного в підземних водах, а в поверхневих водах окислюється до тривалентного, гідролізується і утворює малорозчинний осад гідроксиду заліза, який знаходиться у воді в стані колоїдного розчину. Тобто, тривалентне залізо міститься у воді, що надходить на очищення, в вигляді іонів Fe^{3+} та продуктів їх гідролізу. Залізо присутнє практично в усіх підземних та поверхневих водах планети. Тому зрозуміло, що воно є одним з основних та постійних забрудників мембран баромембранних установок очищення води.

Перевищення норми заліза у воді може викликати алергічні реакції, а органічне залізо може призвести до виразки шлунку і дванадцятипалої кишки. Висока концентрація заліза у воді створює сприятливі умови для розвитку залізобактерій, особливо в підігрійтій воді. Продукти життєдіяльності залізобактерій є канцерогенами. У зв'язку із цим, розробка нових та вдосконалення наявних методів видалення заліза з мембранних блоків установок очищення води є актуальною практичною задачею [3].

Одним із важливих завдань під час очищення є контроль рівня рН. Адже при значеннях $pH > 4,5$ двовалентне залізо окислюється до тривалентного і випадає в осад у вигляді гідроксиду, при цьому повнота окислення підвищується зі збільшенням рН [4].

Метою дослідження є пошук оптимальних способів очищення мембранного блоку від сполук тривалентного заліза. Варто врахувати екологічний та економічний ефекти, тобто цей спосіб має бути екологічно безпечним та економічно доступним, що дозволить використовувати його на практиці, збільшуючи при цьому термін служби мембранного блоку установок баромембранного очищення води.

Корозійні властивості харчових кислот та специфіка їх використання

Корозійна агресивність залежить від наявності у системі корозійно-активних органічних кислот. Чим вища концентрація кислоти, тим більша її здатність розчиняти сполуки заліза. Було доведено, що найбільші корозійні втрати металу виникають за концентрації яблучної кислоти 0,5 %. [5]. Тому, згідно аналізу наукових джерел, було прийнято рішення використовувати водний розчин харчової кислоти $C_4H_6O_5$ для видалення з поверхні мембранних блоків одного з типових і основних забрудників води і, відповідно, мембран баромембранних установок – сполуки феруму тривалентного.

Кислота $C_4H_6O_5$ є відносно безпечною, не відноситься до токсичних чи вибухонебезпечних речовин і завдяки своїм двоосновним та дуальним властивостям (властивості, притаманні як кислотам так і спиртам) не потребує особливих умов зберігання, досить доступна по вартості та має широкий спектр застосування у фармакології, харчовій та легкій промисловостях, тощо [6].

За результатами досліджень [7] відомо, що найбільшу корозійну властивість має соляна кислота, а найменшу – оцтова. Швидкість корозії металів при використанні соляної кислоти за температури 293 К більша в 7 разів, а при підвищенні температури до 353 К швидкість корозії ще збільшується у 3 – 7 разів. Тому використання соляної кислоти є досить

небезпечним і може призвести до пошкодження мембрани, що робить її застосування в якості очисника мембранних блоків недоцільним.

Також було прийнято рішення використати водні розчини харчової оцтової та лимонної кислот. Ці кислоти є менш активними щодо сполук тривалентного заліза, проте також є безпечними з точки зору захисту довкілля, можливості утилізації та собівартості речовин. Експеримент показав, що лимонна кислота має дуже слабкі корозійні властивості і практично неефективна для очищення мембран баромембранних установок.

Експериментальні дослідження з використання водних розчинів харчових кислот для вилучення сполук заліза

В ролі модельного розчину використовували розчин $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ із концентрацією йонів Fe^{3+} 10 г/л, до 48.21 гр. якого додавали 600 мл дистильованої води. Розчин розділили на три рівні частини, першу з яких доводили до $\text{pH}=7$ розчином NaOH ($M=1$ моль/л, $v=0,1784$ моль) та залишили у такому стані в закритій ємності для спостереження.



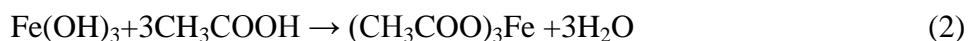
Спостереження показали, що залізо впродовж місяця залишається у формі осаду, тобто звичайне замочення мембранного блоку у воді є неефективним та недоцільним. Таким же чином доводили другу частину модельного розчину до $\text{pH}=7$, тобто до утворення осаду, пластівців темно-оранжевого кольору (рис. 1).



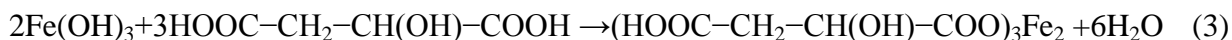
Рис. 1. Осадженні сполуки Fe^{3+} , утворення пластівців

Після цього другу частину відфільтровували та висушували на повітрі до постійної маси. Подальші спроби очистити фільтрувальний папір від сполук Fe^{3+} механічним методом показали, що цей спосіб теж є неефективним, адже частина відфільтрованого осаду залишається на фільтрувальному матеріалі. Тобто очищення мембранного блоку таким чином теж не дасть бажаного результату. Частково очищена таким способом мембрана не буде функціонувати повноцінно.

Третю частину розчину таким же способом доводили до значень $\text{pH}=7$ розчином NaOH . Потім розділяли її на дві рівні частини, розрахунковий об'єм яких становить по 255 мл. Дали можливість розчинам максимально відстоятися у мензурці та обережно злили воду над осадом. У кожній мензурці вага йонів Fe^{3+} становила 1,67 г. До першої частини додали 100 мл. 9% водного харчового розчину кислоти $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$. При цьому утворюється ацетат заліза (III), тобто в реальних умовах таким чином очищуємо мембранний блок від Fe^{3+} , відділяючи його в окрему сполуку.



До другої частини додаємо 100 мл. 6% водного харчового розчину кислоти $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_5$, отримуємо малат заліза:



Далі нашим завданням є визначити, який з розчинів цих кислот є ефективнішим для очищення мембран зворотного осмосу від сполук тривалентного заліза. Для цього через певні інтервали часу (1, 2, 3 та 4 години) відбираємо проби із кожного розчину та аналізуємо їх на вміст заліза по градувальній кривій. Чим вміст заліза вищий, тим ефективніший спосіб очищення. За градувальним графіком знаходимо рівноважну концентрацію Fe^{3+} .

Для побудови градувального графіку проводимо вимірювання оптичної густини досліджуваних розчинів з визначеним вмістом феруму (III) за допомогою фотоколориметра КФК-2. Для цього готуємо стандартний розчин, 4.821 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ розводимо в 100 мл дистильованої води. Концентрація іонів феруму (III) в стандартному розчині становить 10 г/л. Робочі розчини готуємо шляхом додаванням до заданої кількості стандартного розчину дистильованої води. В ряд мірних циліндрів ємністю 25 мл відмірюємо 0,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 мл стандартного розчину. Після доведення обсягів дистильованою водою до 10 мл отримуємо серію робочих розчинів з концентраціями феруму (III) 0; 2; 4; 6; 8; 10 г в 1 л. При фотометричному визначенні вмісту іонів Fe^{3+} в досліджуваних розчинах доцільно скористатися зеленим світлофільтром з довжиною хвилі $\lambda = 540$ нм і кюветою з товщиною робочого шару 50 мм. Результати вимірювань вносимо у таблицю 1.

Таблиця 1

Результати вимірювань оптичної густини розчинів з різною концентрацією іонів Fe^{3+}

Кількість розчину, V_n (мл) Феруму (III),	Концентрація, C_n , (г/л) Феруму (III),	Оптична густина, D_n
2	2	0,23
4	4	0,37
6	6	0,49
8	8	0,61
10	10	0,7

За відповідними отриманими результатами будуємо градувальну криву (Рис. 2).

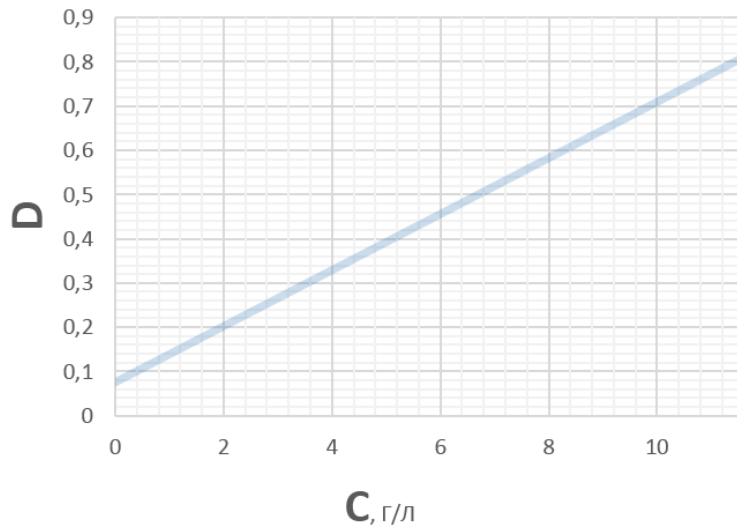


Рис. 2. Градувальна крива вмісту Fe^{3+}

Отримані значення оптичної густини іонів тривалентного заліза у розчинах з оцтовою (формула 2) та яблучною (формула 3) кислотами зводимо у табл. 2 та за допомогою градувальної кривої, побудованої вище, знаходимо відповідні концентрації іонів Fe^{3+} .

Таблиця 2

Результати вимірювань оптичної густини та концентрацій іонів Fe^{3+} у розчинах з кислотами $C_2H_4O_2$ та $C_4H_6O_5$

Часовий інтервал, год	Оптична густина (у розчині оцтової кислоти)	Концентрація Fe_{3+} у розчині оцтової кислоти, г/л	Оптична густина (у розчині яблучної кислоти)	Концентрація Fe^{3+} у розчині яблучної кислоти, г/л
1	∞	≈ 0	∞	≈ 0
2	0,05	0,01	0,18	1,6
3	0,17	1,55	0,38	4,6
4	0,32	3,8	0,45	5,8

Отже, аналізуючи таблицю 2, робимо висновки, що 6% водний розчин двоосновної кислоти $C_4H_6O_5$ є більш ефективним у боротьбі з осадами сполук тривалентного заліза на мембранних блоках установок зворотного осмосу. Цей спосіб придатний до застосування в реальних умовах, так як водний розчин кислоти $C_4H_6O_5$ дає кращі результати під час короткотривалого замочування та є фінансово доступним та екологічним. Оскільки при відповідному розведенні відпрацьований розчин може скидатись у загальні стоки.

Висновки

Як показав експеримент та вивчення наявних досліджень, використання яблучної кислоти для очищення мембранних блоків на сьогодні є найбільш доступним та безпечним способом очищення від сполук заліза. Кислота $C_4H_6O_5$ має ряд переваг над іншими, більш складнішими та екологічно небезпечнішими очисниками, а саме:

- екологічно безпечна, не відноситься до токсичних чи вибухонебезпечних речовин;
- придатна до використання за кімнатної температури як в побутових, так і в промислових баромембранних установках;
- не вимагає особливих умов використання, зберігання та транспортування;
- фінансово вигідна, доступна по вартості;

– має дуальні властивості (властивості, притаманні як кислотам, так і спиртам), тому може використовуватися для очищення мембран не лише від сполук заліза, а й від багатьох інших типових забрудників;

– здатна відносно швидко очистити мембрану від сполук заліза, що скорочує терміни регенерації мембранних блоків;

– не агресивна, не пошкоджує структурні елементи мембранного блоку установки баромембранного очищення води.

Отже, використання яблучної кислоти на сьогодні є ефективним, доступним та екологічним способом очищення мембран установок нанофільтрації, ультрафільтрації та зворотного осмосу.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. AQUA TECHNICAL SYSTEMS. Інженерні і технічні рішення водо підготовки. Промивка мембран зворотнього осмосу. [Електронний ресурс]. – Режим доступу : <https://aquatechnicalsystems.com.ua/blog/promyvka-membran-zvorotnogo-osmosu/>.

2. Золотова Е. Ф. Очистка воды от железа, фтора, марганца и сероводорода / Е. Ф. Золотова, Г. Ю. Асс. – М. : Строймашиздат, 1975. – 176 с.

3. Руденко В. Г. Вилучення заліза адсорбційним методом / В. Г. Руденко, О. О. Ткачук, І. М. Іваненко // Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти : матеріали VI Міжнародної науково-практичної конференції, 14-15 листопада 2019 р., м. Київ. – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2019. – С. 173 – 174.

4. Гомеля М. Д. Вплив аерації та електролізу на зниження вмісту заліза / М. Д. Гомеля, І. М. Трус, В. М. Грабітченко // Екологічна безпека. – 2014. – Вип. 1. – С. 78 – 82.

5. Кузнецова І. О. Залежність корозійної агресивності яблучного соку від концентрацій в ньому органічних кислот / І. О. Кузнецова, К. А. Янченко // Технології харчових продуктів і комбікормів : зб. тез доп. Міжнар. наук.-практ. конф., Одеса, 25 – 30 верес. 2017 р. – Одеса, 2017. – С. 85 – 86.

6. Комплексообразование редкоземельных элементов цериевой подгруппы с L-яблочной кислотой при избытке ионов металла / И. В. Сухно, В. Ю. Бузько, М. Б. Гаврилюк [та ін.] // Координационная химия. – 2004. – Т. 30, № 7. – С. 555 – 560.

7. Природні екологічні добавки у протикорозійному захисті обладнання харчових виробництв / О. І. Сиза, О. М. Савченко, В. М. Челябієва [та ін.] // Modern technology, business and law. – Харків, 2006, – С. 101 – 103.

Стаття надійшла до редакції 25.06.2021.

Стаття пройшла рецензування 27.06.2021.

Радовенчик Вячеслав Михайлович – д. т. н., професор кафедри екології та технології рослинних полімерів.

Карпенко Маргарита Вікторівна – PhD student, аспірант кафедри екології та технології рослинних полімерів.

Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського".