

Зеолитни мембрани със забавено адсорбционно действие

Тодор Михалев, Благовеста Мидюрова

***Zeolite membranes with delayed adsorption:** Zeolite membrane combines the general advantages of inorganic membranes (temperature stability, solvent resistance) with a perfect shape selectivity. Due to their "molecular sieve" function, zeolite membranes can principally discriminate the components of gaseous or liquid mixtures dependent on their molecular size. Three types of zeolite membranes of different feedstock using zeolite and flour were developed. The shape of membranes was achieved at press, after which the samples were dried at 180 °C. The adsorption properties of zeolite membranes were investigated.*

Key words: Zeolite membranes, adsorption

ВЪВЕДЕНИЕ

Използването на зеолита като адсорбент за тежки метали [1-2] е ефективно и евтино природно средство. Очистването на замърсени водни басейни с тежки метали и други токсични вещества като мазнини и нефтопродукти и тяхното пречистване е задача, която трудно може да се реши. Отстраняването на замърсяването с използването на природния зеолит е евтино и практично средство, приложимо в практиката. Използването на мембранни технологии [3-5] е една ефективна иновационна технология.

Прилагането на мембранна технология за преработка на отпадъчните води рязко се е увеличило през последното десетилетие. Основния недостатък на полимерни мембрани е биофаулинга [6, 7] и ниската продължителност на работа, дължащи се на тяхното износване и невъзможност за регенерация [8, 9]. Няколко изследователски групи са изследвали възможността за използване на зеолитни мембрани за обработка на отпадъчни води [10-14, 15-17, 18].

В тази публикация е представено едно сравнително изследване на възможност за получаване на зеолитни мембрани с подходящ състав и установяване на оптималния технологичен режим на тяхното изпичане.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Материали и методи

За направата на зеолитната мембрана е използван природен български зеолит (клиноптилолит) от находището на с. Бели Пласт в СИ Родопи. Химическият състав в тегловни % е: SiO_2 -66,6%, Al_2O_3 -11,41%, Fe_2O_3 -0,8%, TiO_2 -0,15%, MgO -0,06%, CaO -2,8%, Na_2O -0,22%, K_2O -2,9%. Съдържанието на клиноптилолит достига 90%. За целите на експеримента е използвана зеолитна фракция до 63 μm . Като слепващо вещество е използвано брашно за хлебни цели „тип 500“. Също така е конструирана матрица за направа на мембраните. Матрицата, на фиг. 3, се състои от две части: бутала /малко и голямо/ и тяло разделено на две разглобяеми части, съединени със скоби. В местата на сглобките има пластини със специално подбрана за матрицата дебелина. При упражняване на налягане върху буталата излишния прах преминава в цепнатините и позволява на буталата да не затягат. Ефекта на затягане се наблюдава когато излишния фин прах при пресоване влиза между буталата и матрицата. Това води до затягане и невъзможност за многократна употреба на матрицата, а също така и неудобство при работа. Матрицата е съставена от две части съединени със скоби. Това позволява в случай на необходимост да бъде разглобена и почистена, има възможност и за регулиране на хлабината между буталото и матрицата, предимство което е технологично заложено при този тип матрица.



Фиг.1 Зеолитни мембрани Фиг. 2 Мембраните след експлоатация Фиг.3 Стотанена матрица

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

Подбрани са три състава, приложени в таблица 1.

Експеримента е извършен като първо се приготвят смесите за пресоване. Претеглят се съответните количества прахове на техническа везна модел „Sartorius”.

Смесването става последователно: зеолит, брашно /смесване до еднаква консистенция/, след което се прибавя водата. Следва интензивно разбъркване до хомогенна смес.

Получава се смес с достатъчна влажност, която позволява пресоване и изваждане на мембраната от матрицата без да се разруши или залепне.

Пригответните смеси за зеолитни мембрани се пресоват с ръчна преса фиг.3. Изпичането става при 180 °С и 3 часа изотермична задръжка. Снимки на синтезираните образци са посочени на фиг. 1 и 2.

Табл.1. Състав на разработените Зеолитни мембрани

Състав	зеолит	брашно	вода
I	-	20 g	6 cm ³
II	10 g	10 g	6 cm ³
III	15 g	5 g	6 cm ³

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

Адсорбцията е един от най-ефективните методи за извличане на тежките метали. Характерното за зеолита е неговия зеолитен строеж и способността му да адсорбира както тежки метали, така и мазнини и ред други токсични вещества. Това от страна на екологичната ефективност е добре, но от технологичното му моделиране в различни матрици създава проблем. Активната му зеолитна повърхност е пречка за повечето слепващи вещества, които в основата си не са инертни, а в повечето случаи влизат в контакт със зеолитната структура и запушват неговите пори. Другия основен проблем е термичната стабилността на зеолитната структура. Това силно ограничава керамичните материали, които смесени със зеолита и изпечени до 500 °С могат да придобият достатъчна якост за технологично използване, транспорт и съхранение.

Силикатните материали, използвани за тези цели, се топят и изпичат при високи температури. Това довежда до необходимостта от търсене и съчетаване с други нетрадиционни слепващи вещества като брашно за хлебни цели „тип 500“. Тук целта е технологично установяване на режима на изпичане и изясняване количествените съставки, които оптимално могат да се използват за постигане на целите. Мембрана „I“ е съставена изцяло от брашно тип ”500“, като нейната роля е сравнителна. Тя ни показва състоянието на изпичане на брашното в зеолитните матрици. При накисване във вода е важно времето за разпад на зеолитната

мембрана и съответно забавеното постепенно действие на отделяне на зеолита от мембраната, съобразено с неговите адсорбционни свойства.

Постепенното разпадане дава възможност на зеолита да се разпространява бавно във водната среда и същевременно с достатъчно време за контакт за осъществяване на асорбцията. В състав "II" се постига достатъчна якост на мембраната, но зеолита е 50% от състава. В състав "III", е добавено максимално голямо количество зеолит, което технологично позволява ефективно изпичане, транспорт и съхранение на мембраната. На фиг.1 са показани готови и изпечени мембрани с използваните в табл.1 състави. На фиг. 2 е показано 3 часова експозиция на зеолитните мембрани във водна среда. Тук ясно се вижда разпада след накисване във вода. Това показва постигане на една от основните цели за разпад на мембраните при третиране във водна среда.

Табл.2. Получени резултати след адсорбция на тежки метали

Състав	II	III
Манганови йони	0,710 g	1,065 g
Амониеви йони	0,615 g	0,922 g
Желязни йони	0,960 g	1,440 g
Цинкови йони	0,830 g	1,245 g

В табл. 2 е показано експериментално адсорбционните възможности при наличния в мембраната зеолит. Разбира се експериментално е установено само за манганови, амониеви, желязни и цинкови йони, но това далеч не изчерпва адсорбционните възможности на зеолитните мембрани спрямо други тежки метали и токсични вещества.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Извършено е експериментално установяване на необходимия състав с добавка от хлябно брашно тип "500" и зеолит за изготвяне на зеолитни мембрани.
2. Конструирана е матрица за пресоване на зеолитните мембрани.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Michalev T., I. Petrov, The Removal of Heavy Metal Ions by Synthetic Zeolites: A Review, Proceedings, University of Ruse, 2012, vol. 51, book 9.1, 79-84
- [2] Михалев Т., Ив. Петров, Ив. Чомаков, Премахване на медни и никелови йони във водни разтвори от природен зеолит, Science & Technologies, Volume III, Number 4, 2013, 51-55
- [3] Mulder M., Basic principles of membrane technology, 1996
- [4] Noble R., Membrane separations technology, 1995г.
- [5] Yabe M.J., E. Oliveira "Heavy metals removal in industrial effluents by sequential adsorbent treatment", Adv. Env. Res, 7, 2003, pp. 263-272.
- [6] Crozes G.F., J.G. Jacangelo, C. Anselme, J.M. Laîné, Impact of ultrafiltration operating conditions on membrane irreversible fouling, Journal of Membrane Science, 124 (1997) 63-76.
- [7] Seidel A., M. Elimelech, Coupling between chemical and physical interactions in natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes: implications for fouling control, Journal of Membrane Science, 203 (2002) 245-255.
- [8] Chesters S.P., N. Pena, S. Gallego, M. Fazel, M.W. Armstrong, F. del Vigo, Results from 99 sea water reverse osmosis (SWRO) membrane autopsies, in: IDA World Congress, September 4-9, 2011, Perth, Western Australia

[9] Lai C.Y., A. Groth, S. Gray, M. Duke, Enhanced abrasion resistant PVDF/nanoclay hollow fibre composite membranes for water treatment, *Journal of Membrane Science*, 449 (2014) 146-157.

[10] Li L.X., J.H. Dong, T.M. Nenoff, R. Lee, Desalination by reverse osmosis using MFI zeolite membranes, *Journal of Membrane Science*, 243 (2004) 401-404.

[11] Li L.X., J.H. Dong, T.M. Nenoff, R. Lee, Reverse osmosis of ionic aqueous solutions on a MFI zeolite membrane, *Desalination*, 170 (2004) 309-316.

[12] Li L.X., J.H. Dong, T.M. Nenoff, Transport of water and alkali metal ions through MFI zeolite membranes during reverse osmosis, *Separation and Purification Technology*, 53 (2007) 42-48.

[13] Duke M., J. O'Brien-Abraham, N. Milne, B. Zhu, Y.S. Lin, J.C. Diniz da Costa, Seawater desalination performance of MFI type membranes made by secondary growth, *Separation and Purification Technology*, 68 (2009) 343-350.

[14] Kazemimoghadam M., T. Mohammadi, Synthesis of MFI zeolite membranes for water desalination, *Desalination*, 206 (2007) 547-553

[15] Zhu B., J.H. Kim, Y.-h. Na, I.-S. Moon, G. Connor, S. Maeda, G. Morris, S. Gray, M. Duke, Temperature and pressure effects of desalination using a MFI-type zeolite membrane, *Membranes*, 3 (2013) 155-168.

[16] Zhu B., Z. Hong, N. Milne, C.M. Doherty, L. Zou, Y.S. Lin, A.J. Hill, X. Gu, M. Duke, Desalination of seawater ion complexes by MFI-type zeolite membranes: temperature and long term stability, *Journal of Membrane Science*, 453 (2014) 126-135.

[17] Drobek M., C. Yacou, J. Motuzas, A. Julbe, L. Ding, J.C. Diniz da Costa, Long term pervaporation desalination of tubular MFI zeolite membranes, *Journal of Membrane Science*, 415-416 (2012) 816-823.

[18] Liu N., L. Li, B. McPherson, R. Lee, Removal of organics from produced water by reverse osmosis using MFI-type zeolite membranes, *Journal of Membrane Science*, 325 (2008) 357-361.

За контакти:

Инж. Тодор Михалев, докторант към катедра "ТММ" email: rl_burgas@abv.bg
тел. 0885940288

Инж. Благовеста Мидюрова, докторант към катедра "ТВНВС" email:
blagi77@abv.bg тел. 0888784893

Докладът е ренцензиран