

Использование традиционных способов очистки сточных вод предприятий легкой промышленности, включающих механическую, биохимическую, химическую или реагентную очистку, не позволяет в большинстве случаев обеспечить необходимую эффективность очистки. Кроме того, классические схемы, как правило, не позволяют создать замкнутый оборот воды на предприятиях, использовать или регенерировать ценные компоненты сточных вод, а также обеспечить экономически целесообразную их утилизацию. В качестве примеров можно отметить, что в данный момент нет надежных и эффективных схем очистки сточных вод предприятий легкой промышленности [1 – 4].

В связи с этим во многих странах мира проводятся исследования по усовершенствованию действующих и разработке новых методов обработки растворов, технологических жидкостей и сточных вод. Для очистки сточных вод особый интерес вызывают мембранные методы разделения – обратный осмос, ультрафильтрация и микрофильтрация, позволяющие одновременно очищать жидкости или воду от солей, органических веществ, коллоидов и взвесей.

Широкое использование мембранных методов в самых различных сферах деятельности человека совершенно не означает, что все проблемы исследования мембран и мембранных методов уже решены. Из многочисленных требований к мембранам целесообразно выделить несколько общих, характерных для всех типов мембран. Важнейшими из них являются: высокая разделяющая способность, высокая удельная производительность, устойчивость по отношению к компонентам разделяемой смеси и используемым вспомогательным компонентам, стабильность свойств во времени, селективность, низкая стоимость, а также специальные требования [5].

Установка, представленная на рис. 1, предназначена для очистки сточных вод кожевенного производства от красителей, ПАВ и тяжелых металлов и может быть использована для очистки сточных вод с показателем ХПК не выше 1000 мг/л [6].

Установка работает в следующей последовательности. Сточные воды после усреднения в емкости 2 направляются с помощью насоса 3 в отстойник 5. Предварительно с узла реагентной обработки 1 в сточные воды вводятся реагенты, которые способствуют расщеплению и окислению красителей, комплексообразованию, коагуляции и соосаждению тяжелых металлов и ПАВ. Одновременно проводится корректировка pH до требуе-

ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЙ ЛЕГКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

APPLICATION OF THE MODIFIED POLYMERIC MEMBRANES FOR WASTE WATER TREATMENT FOR LIGHT INDUSTRY

И.Ш. Абдуллин¹, Р.Г. Ибрагимов², В.В. Парошин³, О.В. Зайцева⁴
(ФГБОУ ВПО «КНИТУ»)

Для предприятий легкой промышленности разработана высокоэффективная локальная система очистки сточных вод, с использованием мембранных процессов разделения, которые обеспечивают одновременно охрану окружающей среды и возврат в производство вторичных ресурсов. Модифицированные полимерные мембраны высококачественной емкостной плазмой пониженного давления обладают высокими эксплуатационными свойствами и позволяют управлять технологическими параметрами (производительностью и селективностью).

Ключевые слова: низкотемпературная плазма, композиционные мембраны, селективность, производительность

For light industry, a highly developed system of local wastewater treatment using membrane separation processes, which provide both environmental protection and return to the production of secondary resources. The modified polymer membranes of high capacitive low-pressure plasma have high performance and allow you to control the technological parameters (productivity and selectivity).

Keywords: low-temperature plasma, composite membranes, selectivity, productivity

мых значений. Осветленная вода после отстаивания подается на электролизер 6, где под действием электрического тока происходит дополнительное разрушение оставшихся высокомолекулярных красителей и органических веществ. Далее вода про-

ходит очистку от мелкодисперсных и коллоидных частиц на напорном фильтре с зернистой загрузкой 7 и от низкомолекулярных органических соединений в адсорбере 8.

Подготовленная таким образом вода далее подается на узел обратнос-

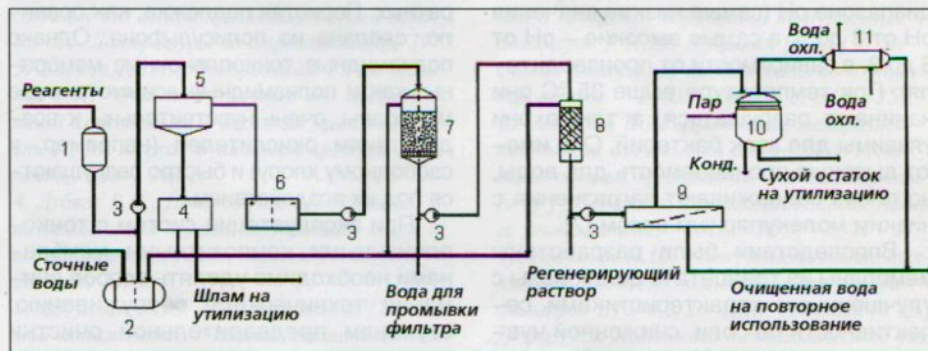


Рис. 1. Технологическая схема установки для очистки сточных вод кожевенного производства ЗАО «Мембраны»

¹ Абдуллин И.Ш. – д.т.н., профессор, зав. каф. ПНТБМ, тел. +7 (843) 231-89-47, тел. +7 (843) 231-42-31. Abdullin I.Sh. – Dr.Sci.Tech., professor, managing chair PNTBMM KNRTU;

² Ибрагимов Р.Г. – к.т.н., доцент кафедры ТОМЛП ФГБОУ ВПО КНИТУ, E-mail: modif@inbox.ru, 89046667847. Ibragimov R.G. – candidate of technical science, the senior lecturer of the pulpit TMELI KNRTU.

³ Парошин В.В. – аспирант кафедры ПНТБМ ФГБОУ ВПО «КНИТУ», e-mail: dulchi_vlad@mail.ru, 89046667847. Paroshin V.V. – graduate student of the pulpit PNTBMM KNRTU;

⁴ Зайцева О.В. – аспирант кафедры ПНТБМ ФГБОУ ВПО «КНИТУ», e-mail: olesya-zef@yandex.ru, 89534953465. Zayceva O.V. – graduate student of the pulpit PNTBMM KNRTU;

мотического разделения 9, где происходит обессоливание воды, удаление оставшейся части красителей, ПАВ, солей тяжелых металлов, после чего очищенную воду возвращают в производственный цикл. Очистка производится до показателей, позволяющих повторно использовать пермеат (очищенную воду) в производственных процессах. Концентрат подается в выпарную установку 10, после которой сухой остаток направляется на утилизацию или захоронение. Конденсат, образовавшийся в процессе выпаривания, после конденсации и осаждения в теплообменнике 11, смешивается с пермеатом и используется на производстве. Осадок по мере накопления в отстойнике 5 периодически направляется на узел обезвоживания 4. Шлам отводится на утилизацию, а фильтрат – в исходную емкость 2.

Для очистки сточных вод используются следующие обратноосмотические мембраны: ацетатцеллюлозные, смесь триацетата целлюлозы с ацетатом целлюлозы, мембраны из ароматического полиамида, полисульфонамида и тонкопленочные композитные мембраны.

Основные исходные требования, предъявляемые к мембранам, следующие: свободная проницаемость для воды, высокая селективность, работоспособность при высоких давлениях, стойкость в широком диапазоне pH и температуры, устойчивость к воздействию химических веществ, в том числе окислителей (таких как свободный хлор), биологическая стойкость к бактериям, низкая адгезия поверхностного слоя к осаждаемым веществам.

Мембраны из ацетата целлюлозы подвержены гидролизу и могут использоваться только в ограниченном диапазоне pH (самые низкие значения pH от 3 до 5, а самые высокие – pH от 6 до 8, в зависимости от производителя). При температуре выше 35 °C они начинают разрушаться, а также они уязвимы для атак бактерий. Они имеют высокую проницаемость для воды, но плохо задерживают загрязнения с низким молекулярным весом [7].

Впоследствии были разработаны мембраны из триацетата целлюлозы с улучшенными характеристиками селективности по соли, сниженной чувствительностью к pH, высокой температуре и микробным атакам. Тем не менее, мембраны из триацетата целлюлозы имеют более низкую водопроницаемость, чем мембраны из ацетата целлюлозы. Чтобы получить желаемые характеристики обеих мембран, были разработаны смеси триацетата целлюлозы и ацетата целлюлозы [8].

Мембраны из ароматического полиамида (ароматические полиамидные

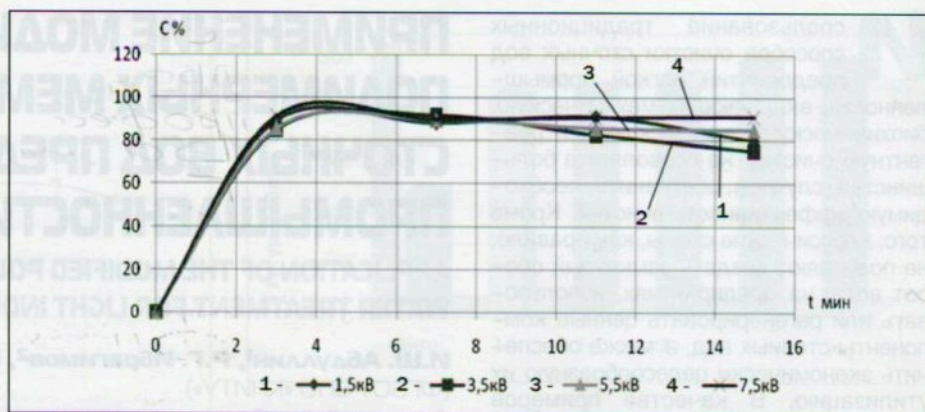


Рис. 2. Изменение показателя смачиваемости поверхности мембраны (АЦ) в зависимости от времени обработки (Аргон, $G = 0.04$ г/с, $l_a = 0.5A$, $P = 26,6$ Па)

мембраны) с поллой конфигурацией волокон были впервые разработаны компанией Дюпон. Как и целлюлозные мембраны, они имеют асимметричную структуру с тонкой (от 0,1 до 1,0 мкм), плотной пленкой и пористой подложкой. Данные мембраны, в отличие от целлюлозных, имеют лучшую биологическую стойкость и менее восприимчивы к воздействию гидролиза. Они могут работать даже выше диапазона pH от 4 до 11, но постоянное использование на краях этого диапазона может привести к началу необратимого разрушения мембраны [9].

Оболочка этих мембран может выдерживать более высокие температуры, чем оболочка целлюлозных. Однако, как и целлюлозные, они уплотняются при высоких давлениях и температурах. У них лучше селективность по NaCl и органическим веществам [10].

Авторами [11] разработано несколько типов тонкопленочных композитных мембран, в том числе ароматических полиамидных, алкил-арил полимочевинных/полиамидных и полифуран-циануратных. Пористая подложка, как правило, сделана из полисульфона. Однако полиамидные тонкопленочные мембраны, как и полиамидные асимметричные мембраны, очень чувствительны к воздействиям окислителей (например, к свободному хлору) и быстро разрушаются под их воздействием.

При эксплуатации систем с тонкопленочными композитными мембранами необходимо уделять особое внимание техническому обслуживанию: ступеням предварительной очистки воды и, в частности, углеродному картриджу предварительной (подготовительной) фильтрации, который присутствует для удаления свободного хлора (и другой окислительной органики) для предотвращения повреждения и преждевременного разрушения тонкопленочных композитных мембран. Хотя устойчивость этих мембран к свободному хлору была улучшена за счет модификации полимеров и разработки методики их об-

работки, воздействия окислителей должны быть сведены к минимуму.

Основным недостатком полиамидных мембран является то, что они подвержены разрушению под воздействием окислителей, таких как свободный хлор.

Таким образом, обратноосмотические мембраны имеют следующие недостатки: низкая селективность органическим соединениям, низкая химическая стойкость, усадка, невысокая производительность (вследствие повышенной избирательности мембраны), неустойчивость к воздействию высоких температур.

Целью работы является модернизация узла обратноосмотического разделения с применением обработки полимерных мембран высокочастотной емкостной плазмой пониженного давления.

Традиционные методы модификации полимерных мембран имеют ряд недостатков: высокая трудоемкость процессов и их относительная небольшая эффективность [12].

По сравнению с другими методами обработки поверхности высокочастотная емкостная плазменная технология имеет следующие преимущества [13, 14]:

- экологичность, т.к. вредные вещества не используются для обработки и не образуются в виде побочных продуктов;
- обеспечение воспроизводимых результатов, благодаря использованию программируемого регулятора процесса;
- автоматизация и интегрируемость в технологические линии;
- щадящее воздействие на композиционные мембраны из-за отсутствия значительной температурной нагрузки;
- отсутствие воздействия агрессивных химикатов на обрабатываемые материалы.

Воздействие высокочастотной емкостной плазмы пониженного давления на полимерные материалы является комплексным: происходит одновременно обработка внешней поверхности мембраны и внутренней поверхности пор и капил-

ляров. В результате обработки устанавливается более равномерное распределение элементарных зарядов, происходит перераспределение механических напряжений в системе. Все это приводит к выравниванию свойств материалов в разных направлениях и перераспределению пор и капилляров, изменяются как размеры пор, так и соотношение между отдельными группами. Целенаправленное изменение поверхностных и структурных свойств полимерных мембран в результате обработки их низкотемпературной плазмой позволит управлять технологическими параметрами мембранных процессов [15 – 16].

Экспериментальные результаты по модификации физико-механических свойств полимерных мембран различных типов были получены на ВЧЕ-плазменной установке [17]. В качестве плазмообразующего газа применялся чистый аргон, либо смесь аргона с воздухом, азотом, пропаном и бутаном. Модифицированные мембраны помещались в камеру на специальных подставках. Время обработки мембран плазмой изменялось в диапазоне от 1 до 15 мин. Расход плазмообразующего газа через разрядную камеру был равен $G = 0,04$ г/с, давление $P = 26,6$ Па, напряжение изменялось от 1,5 до 7,5 кВ.

Плазменная модификация полимерных мембран проявлялась в изменении ее показателя смачиваемости, различной для разных плазмообразующих газов, мощности разряда и времени обработки, связанной с изменением структуры поверхности слоя (рис. 2).

В результате воздействия высокочастотного емкостного разряда пониженного давления максимальное значение показателя смачиваемости достигается при времени обработки $t = 4$ мин. и напряжении $U = 3,5$ кВ.

Топография поверхности полимерных мембран до и после обработки ВЧЕ-плазмой исследовалась на сканирующем зондовом микроскопе MultiMode V производства фирмы Veeco (США), в режиме атомно-силовой микроскопии (рис. 3).

Исходя из результатов исследования можно сделать вывод, что при увеличении напряжения при разных плазмообразующих газах происходит изменение поперечного размера пор.

Термостойкие свойства полимерных мембран при различных режимах плазменной обработки исследовалась методом ТГА–ДСК на термогравиметрическом анализаторе SDT Q600. Установлено, что наиболее устойчивыми к термодеструкции в воздушной среде являются полисульфоновые мембраны.

Целенаправленное изменение поверхностных и структурных свойств полимерных мембран в результате обработки их ВЧЕ-плазмой понижен-

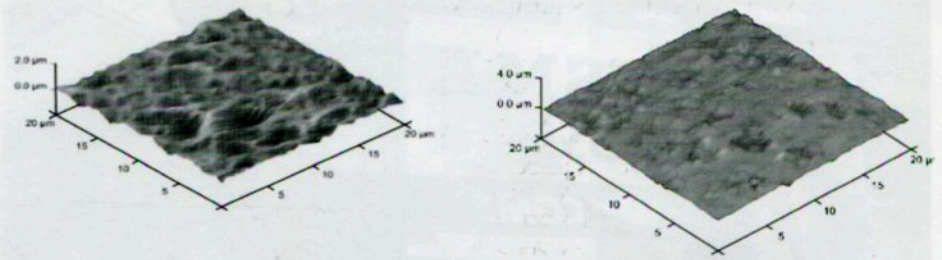


Рис. 3. АСМ-изображение поверхности мембраны (АЦ) до обработки ВЧЕ-плазмой (а) и после обработки ВЧЕ-плазмой в режиме (б) аргон, $G = 0,04$ г/с, $I_a = 0,5A$, $P = 26,6$ Па, $U = 1,5$ кВ, $t = 7$ мин.

ного давления дает возможность управлять технологическими параметрами (производительностью и селективностью) мембранных процессов.

Также экспериментально было установлено, что высокая эффективность разделения эмульсий на основе масла И-20А и И-40А достигается при обработке ВЧЕ-плазмой полисульфоновых мембран с размерами пор 30 кДа и 10 кДа, в среде смеси газов аргона-азота и аргона-воздуха, при напряжении 3,5 кВ и 5,5 кВ, соответственно [18].

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Наноматериалы и нанотехнологии» при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007 – 2013 годы» по госконтракту 16.552.11.7060

Список литературы:

1. Дытнерский Ю.И. Мембранные процессы разделения жидких смесей. М.: Химия, 1975. - 230 с.
2. Яковлев С.В. и Ласков Ю.М. "Очистка сточных вод легкой промышленности", Москва: изд. Литературы по строительству, 1972.
3. Ласков Ю.М., Федоровская Т.Г. и Жмаков Г.Н. "Очистка сточных вод предприятий кожевенных и меховых промышленности", М: Легкая и пищевая промышленности, 1984, 164 с.
4. Дубяга В.П., Поворов А.А. Мембранные технологии для охраны окружающей среды и водоподготовки. Крит. технол. Мембраны. 2002, № 13, с. 3.
5. Абдуллин И.Ш. Модификация ВЧЕ-плазмой пониженного давления составных компонентов каркаса трубчатого фильтра / И.Ш. Абдуллин [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. - 2010. - № 11. - с. 621 - 624.
6. Колесников В.А., Меньшутина Н.В. Анализ, проектирование технологий и оборудования для очистки сточных вод. - ДеЛи принт, 2005. - 266 с.
7. Абдуллин И.Ш. Модификация композиционных мембран / И.Ш. Абдуллин [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. - 2012. - № 15. - с. 76 - 84.

8. Mukherjee Parna, Jones Kimberly L., Abitoye Joshua O. Surface modification of nanofiltration membranes by ion implantation. J. Membr. Sci. 2005. 254, № 1–2, с. 303 – 310.
9. Singh Rajinder P., Way J. Douglas, McCauley Ken Development of a model surface flow membrane by modification of porous Vycor glass with a fluorosilane... Ind. and Eng. Chem. Res.. 2004. 43, № 12, с. 3033 – 3040.
10. Clarizia G., Algieri C., Drioli E. Filler-polymer combination: a route to modify gas transport properties of a polymeric membrane. Polymer. 2004. 45, № 16, с. 5671 – 5681.
11. Barbar R., Durand A., Ehrhardt J. J., Fanni J., Parmentier M. Physicochemical characterization of a modified cellulose acetate membrane for the design of oil-in-water emulsion disruption devices. J. Membr. Sci. 2008. 310, №№ 1 – 2, с. 446 – 454.
12. Абдуллин И.Ш. ВЧЕ-плазма в технологии изготовления трубчатых ультрафильтров / И.Ш. Абдуллин [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. - 2012. - № 15. - с. 67 - 75.
13. Гильман А. Б., Попанов В. К. Плазмохимическая модификация поверхности полимерных материалов / А.Б. Гильман // Прикладная физика. - 1995. - № 3 - 4. - с. 14 - 22.
14. Абдуллин И.Ш. Неравновесная низкотемпературная плазма пониженного давления в процессах обработки натуральных полимеров / И.Ш. Абдуллин [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. - 2003. - № 2. - с. 348 - 353.
15. Абдуллин И.Ш. Применение мембранной технологии для очистки сточных вод кожевенно-обувных предприятий / И.Ш. Абдуллин [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. - 2012. - № 3. - с. 21 - 27.
16. Абдуллин И.Ш. Усовершенствование технологии производства трубчатых ультрафильтров БТУ-0,5/2 / И.Ш. Абдуллин [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. - 2012. - № 3. - с. 50 - 54.
17. Абдуллин И.Ш. Экспериментальная установка для исследования трубчатых мембранных фильтров / И.Ш. Абдуллин [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. - 2010. - № 11. - с. 618 - 620.
18. Абдуллин И.Ш. «Исследование разделения водомасляных эмульсий, стабилизированных ПАВ марки «Неонол», с помощью плазменно-модифицированных мембран». / И.Ш. Абдуллин [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. - 2011. - № 6. - с. 31 - 35.