

**Т.Ю. Дульнева, Г.Н. Титорук, Д.Д. Кучерук, В.В. Гончарук**

## **ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ ПРЯМЫХ КРАСИТЕЛЕЙ УЛЬТРА- И НАНОФИЛЬТРАЦИОННЫМИ КЕРАМИЧЕСКИМИ МЕМБРАНАМИ**

Институт коллоидной химии и химии воды  
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев

*Исследованы закономерности процесса очистки сточных вод, в том числе щелочных, от анионных красителей ультра- и наночастицами керамическими мембранами. Показана возможность эффективной очистки мутных щелочных растворов от анионных красителей ультрафильтрационной керамической мембраной, когда применение полимерных мембран невозможно вследствие их разрушения.*

**Ключевые слова:** керамические мембраны, нанофильтрация, прямые красители, ультрафильтрация.

**Введение.** Во многих технологических процессах по производству и применению синтетических красителей образуются загрязненные сточные воды, особенностью которых является их интенсивная окраска, отличающаяся высокой устойчивостью. Такие воды характеризуются высоким содержанием минеральных солей (в основном хлоридов натрия или калия) и красящих веществ.

Большинство красителей с концентрацией  $> 25$  мг/дм<sup>3</sup> замедляют ход биохимической очистки сточных вод (это значение принято в качестве ПДК в сточных водах перед их сбросом на централизованные станции аэрации) [1]. При указанной концентрации красителей в сточных водах необходимо их локальное обесцвечивание перед направлением в комплекс сооружений систем водоотведения для дальнейшей очистки.

В настоящее время не существует универсального метода очистки сточных вод от органических красителей различной химической природы. Для этой цели используют следующие методы: адсорбцию при помощи активного угля [2], глинистых минералов [3 – 5], а также окси-

© Т.Ю. Дульнева, Г.Н. Титорук, Д.Д. Кучерук, В.В. Гончарук, 2013

гидратов металлов, полученных при электрокоагуляции [6]; электрохимическое окисление [7]; микро- и ультрафильтрацию, реализуемых на полимерных мембранах [8].

Значительное число работ посвящено применению ультрафильтрации [9 – 11] для очистки сточных вод производства различных красителей. Показано [9], что высокая эффективность очистки воды ультрафильтрационными ацетатцеллюлозными мембранами от анионных красителей вызвана электростатическим взаимодействием одноименно заряженных анионов красителей и мембран.

В настоящее время широкому использованию ультрафильтрации в красильном производстве препятствует отсутствие универсальных полимерных мембран, с помощью которых можно было бы осуществлять эти процессы. К тому же полимерные мембраны в условиях промышленного применения проявляют нестабильные свойства.

Известно [12 – 14], что керамические мембраны, используемые в баромембранных процессах (микро-, ультра- и нанофильтрации), характеризуются большей механической, химической и биологической стойкостью, чем полимерные мембраны. Если учесть еще и возможность их простой регенерации (обратным потоком фильтрата), то использование таких мембран является особенно перспективным для очистки агрессивных жидкостей, где полимерные мембраны непригодны. К подобным жидкостям можно отнести, в частности, моющие растворы банкнотных фабрик, характеризующиеся высокой щелочностью (рН 12 – 13) и содержанием красителей (3 – 3,5%), состав которых, как правило, имеет коммерческую тайну. Такие растворы после очистки от механических примесей и красителей можно было бы повторно использовать для промывки печатных машин, что целесообразно как из экономических, так и экологических соображений.

Предварительно было установлено, что микрофильтрационные керамические мембраны вследствие большого среднего диаметра пор (0,7–0,8 мкм) практически не задерживают органические красители различных химических классов. В связи с этим целью данной работы является исследование эффективности очистки растворов от анионных красителей ультра- и нанофильтрационной керамическими мембранами.

**Методика эксперимента.** Исследования проводили на баромембранной установке, состоящей из лабораторной ячейки, насосов, манометров, регулировочных вентилях и водопроводных полимерных

трубок. Лабораторная ячейка представляла собой цилиндрический корпус из нержавеющей стали, в середине которого концентрически герметично установлена нано- или ультрафильтрационная трубчатая керамическая мембрана. Исходные растворы подавали под давлением в середину трубки, где находился ее активный слой, а фильтрат отводили наружу трубки. Анализ красителя осуществляли с помощью фотоэлектрокалориметра КФК- 2МП.

В опытной установке применяли ультра- и нанофильтрационные трубчатые керамические мембраны со средним диаметром пор в активном слое соответственно 3,0 и 0,9 нм. Рабочая внутренняя поверхность каждой мембраны составляла соответственно  $2,29 \cdot 10^{-3}$  и  $2,64 \cdot 10^{-3}$  м<sup>2</sup>, а наружный и внутренний диаметр трубок – 10 и 7 мм.

В ходе экспериментов определяли разделительные свойства трубчатых мембран: коэффициент задерживания красителей ( $R, \%$ ) и удельную производительность мембран ( $J_v, \text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ ) [9]. После каждого эксперимента использованную трубку регенерировали обратным потоком дистиллированной воды.

Были использованы модельные растворы анионных красителей прямого алого и прямого коричневого с концентрацией 50 – 400 мг/дм<sup>3</sup>. Эти красители вследствие своей растворимости содержатся в сточных водах промышленных предприятий красильных производств.

**Результаты и их обсуждение.** На рис. 1, кривые 1 – 3 показано, что в случае ультрафильтрационной мембраны с увеличением продолжительности эксперимента от 0,5 до 10 ч при концентрации в исходном растворе красителя прямого алого 100 мг/дм<sup>3</sup> и рН 6,4 – 6,9 коэффициент задерживания красителя составлял 99,9% (при давлении 0,1 и 0,2 МПа) и 99,5% (при 0,4 МПа).

Очевидно, высокое значение  $R$  прямого алого обусловлено стерическим фактором, заключающимся в различии между размерами органических молекул красителя и пор мембраны, а также электростатическим взаимодействием его одноименно заряженных анионов и поверхности трубки. Как известно [15], при рН > 6,7 керамическая мембрана имеет отрицательный заряд поверхности.

Высокую селективность керамической мембраны можно также объяснить образованием на ее поверхности дополнительного селективного барьера в виде динамической мембраны из ассоциатов красителя. Это подтверждается и тем, что удельная производительность мембраны, в зависимости от продолжительности эксперимента, вна-

чале уменьшалась, а затем приобретала практически постоянные значения, т.е. процесс выходил на стационарный режим.

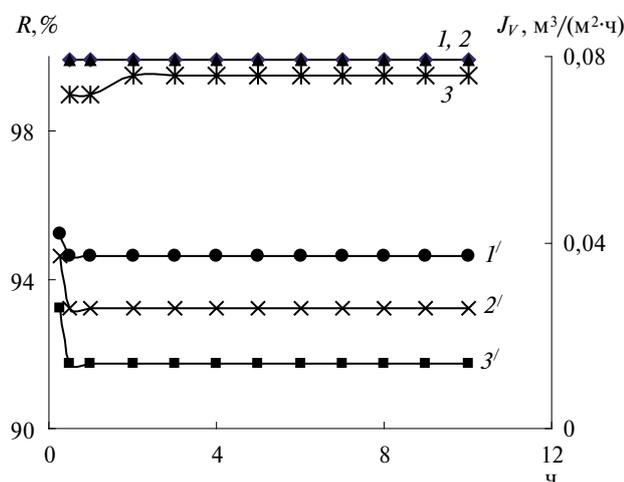


Рис. 1. Зависимость  $R_{\text{красителя}}$  (1 – 3) и  $J_v$  ультрафильтрационной мембраны (1' – 3') от продолжительности фильтрования растворов прямого алого с концентрацией  $100 \text{ мг/дм}^3$  при давлении, МПа: 0,1 (1); 0,2 (2); 0,4 (3).

Повышение рабочего давления от 0,1 до 0,6 МПа с общей концентрацией раствора красителя прямого алого  $300 \text{ мг/дм}^3$  при рН 6,7 – 6,9 и продолжительности эксперимента 8 ч увеличивало коэффициент задерживания красителя ультрафильтрационной керамической мембраной, что связано с ростом движущей силы процесса (рис. 2, кривая 3).

Некоторое снижение  $R$  с повышением давления при очистке раствора с концентрацией красителя 100 и, особенно,  $50 \text{ мг/дм}^3$  вызвано недостаточной плотностью, а следовательно, и задерживающей способностью динамической мембраны, образующейся из ассоциатов красителя на поверхности керамической трубки (см. рис. 2, кривые 1, 2).

Практически линейная зависимость удельной производительности ультрафильтрационной мембраны от давления при очистке этих растворов обусловлена увеличением движущей силы процесса (см. рис. 2, кривые 1'–3'). Небольшое снижение  $J_v$  при очистке раствора с концентрацией красителя  $300 \text{ мг/дм}^3$  под давлением, превышающем 0,4 МПа, вызвано, очевидно, уплотнением и увеличением гидравлического сопротивления динамической мембраны, образовавшейся из ассоциатов красителя на поверхности керамической трубки (кривая 3').

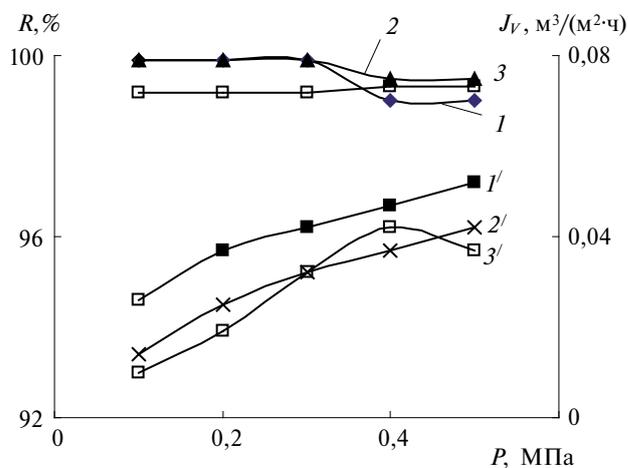


Рис. 2. Зависимость  $R$  красителя (1 – 3) и  $J_v$  ультрафильтрационной мембраны (1' – 3') от давления. Концентрация раствора красителя прямого алого,  $\text{мг/дм}^3$ : 50 (1); 100 (2); 300 (3).

Изменение величины рН в интервале от 3,5 до 12 при очистке ультрафильтрационной мембраной раствора прямого алого с исходной концентрацией  $200 \text{ мг/дм}^3$  при давлении  $0,6 \text{ МПа}$  и продолжительности эксперимента 5 ч снижало значение  $R$  красителя с  $99,9$  до  $99,0\%$  (рис. 3, кривая 1).

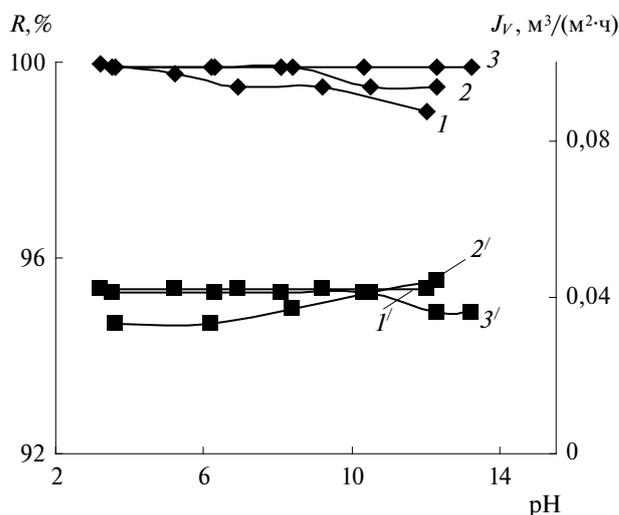


Рис. 3. Зависимость  $R$  красителя (1 – 3) и  $J_v$  мембраны (1' – 3') от рН. 1, 1' – ультрафильтрационная мембрана ( $0,6 \text{ МПа}$ ); 2, 2'–3, 3' – нанофильтрационная мембрана ( $1,2 \text{ МПа}$ ).

При этом значение  $J_v$  практически не изменялось. Следует отметить, что величина рН исходного раствора и фильтрата также практически не изменялась, т.е. ионы  $H^+$  и  $OH^-$  мембраной не задерживались.

Аналогичные результаты получены для нанофильтрационной мембраны (см. рис. 3, кривые 2, 2'). Разница состояла лишь в том, что они получены при рабочем давлении, которое в два раза выше, чем для ультрафильтрационной мембраны. Отличительной особенностью нанофильтрационной мембраны являлось также то, что она практически полностью задерживала в исследуемом интервале рН (3,2 – 13,2) другой анионный краситель – прямой коричневый с исходной концентрацией 200 мг/дм<sup>3</sup> (кривая 3).

С ростом концентрации исходного раствора прямого алого от 50 до 400 мг/дм<sup>3</sup> при давлении 0,6 МПа и рН 6,4 – 6,9 повышался коэффициент задерживания красителя от 99 до 99,8% при снижении удельной производительности ультрафильтрационной мембраны с 0,052 до 0,037 дм<sup>3</sup>/(м<sup>2</sup>·ч) (рис. 4, а, кривые 1, 1'). Результаты аналогичных исследований при рН 11,8 – 12 показали (кривые 2, 2'), что значение  $R$  красителя несколько уменьшилось, а значение  $J_v$  данной мембраны практически не отличалось.

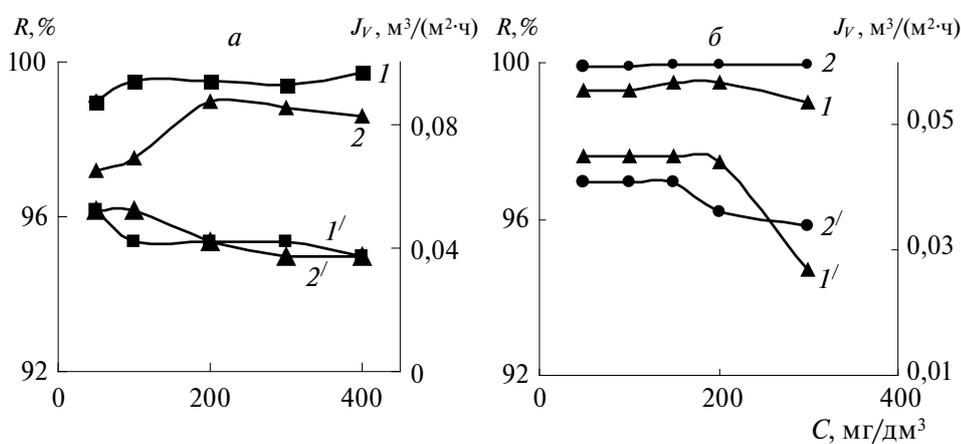


Рис. 4. Зависимость  $R$  красителя (1, 2) и  $J_v$  мембраны (1', 2') от концентрации красителей: а – ультрафильтрационная; б – нанофильтрационная мембраны.

Что касается нанофильтрационной мембраны, то при величинах рН 11,8 – 12 и давлении 1,2 МПа значение  $R$  прямого алого несколько снижалось (см. рис. 4, б, кривая 1), и она практически полностью задерж-

живала краситель прямой коричневый (кривая 2). В обоих случаях ее удельная производительность снижалась. Наблюдаемые закономерности можно объяснить ранее указанными причинами, а увеличение селективности нанофильтрационной мембраны к красителю прямому коричневому (по сравнению с прямым алым) – его большей склонностью к образованиям ассоциатов [16].

Во всех экспериментах полученный фильтрат содержал общий органический углерод с концентрацией 0,55 – 1,50 мг/дм<sup>3</sup>, что соответствовало показателям ДСанПиНа 2.2.4-171-10 [17].

**Выводы.** Показана высокая эффективность очистки растворов, в том числе и щелочных, от анионных красителей ультра- и нанофильтрационными керамическими мембранами. Высокое значение коэффициента задерживания красителей вызвано стерическим фактором и электростатическим взаимодействием их одноименно заряженных анионов и поверхности мембраны, а также образованием на ней дополнительного селективного барьера в виде динамической мембраны из ассоциатов красителя. Учитывая более высокую удельную производительность ультрафильтрационной мембраны по сравнению с нанофильтрационной, целесообразно использование первой для очистки от анионных красителей моющих щелочных растворов, в частности банкотных фабрик, где применение полимерных мембран невозможно вследствие разрушения последних.

**Резюме.** Досліджено закономірності процесів очищення стічних вод, у тому числі і лужних, від аніонних барвників ультра- і нанофільтраційними керамічними мембранами. Показано можливість ефективного очищення миючих лужних розчинів від аніонних барвників керамічною ультра- фільтраційною мембраною, де застосування полімерних мембран неможливе внаслідок їх руйнування.

*T.Yu. Dulneva, G.N. Titoruk, D.D. Kucheruk, V.V. Goncharuk*

## **CLEANING OF WASTE WATER FROM DIRECT DYES BY THE ULTRA- AND NANOFILTRATION CERAMIC MEMBRANES**

### **Summary**

The regularities of processes of waste water treatment is investigated, including alkaline, from anionic dyes by ultra- and nanofiltration ceramic

membranes. The possibility is shown of the effective cleaning is shown from anionic dyes of alkaline wash-liquors by a ultrafiltration ceramic membrane, where application of polymeric membranes is impossible because of their destruction.

#### Список использованной литературы

- [1] *Фишман Г.И., Литвак А.А.* Водоснабжение и очищение сточных вод предприятий химических волокон. – М.: Химия, 1971. – 160 с.
- [2] *Клименко Н.А., Лупашку Ф.Г., Когановский А.М.* // Коллоид. журн. – 1980 – **42**, № 1. – С. 135 – 139.
- [3] *Сартбаев М. К.* Биосорбционная очистка стоков глинами с получением стройматериалов – основа экологической безопасности водоемов и ресурсосбережения. – Бишкек: ЭкоНИВЦ Госкомприроды Кыргызстана, 1991. – 622 с.
- [4] *Guiza S., Bagate M.* // Ann. Chim. Sci. Mater. – 2004. – **29**, N2. – P. 115 – 127.
- [5] *Wang S.* // J. Colloid and Interface Sci. – 2006. – **285**, N1. – P. 71–78.
- [6] *Костюков В.П., Чернышев В.А.* // Тез. докл. Междунар. науч.-практ. конф. "Строительство – 2002" (Ростов-на-Дону, 10 – 13 апреля 2002 г.). – Ростов-на-Дону, 2002. – С. 36 – 37.
- [7] *Кондриков Н.Б., Алексейцева А.О., Кошелева И.В.* Деградация красителей электрохимически генерированным окислителем / Сб. науч. тр. – Хабаровск: Изд-во ДВГУПС, 2002. – Т. 2. – С. 43 – 45.
- [8] *Коунси I., Торасик D.* // J. Environ. Sci. and Health. – 2004. – **39**, N 4. – P. 1055 – 1068.
- [9] *Брык М.Т., Цанюк Е.А.* Ультрафильтрация. – К. : Наук. думка, 1989. – 288 с.
- [10] *Haghi A.K.* // Rev. Roum. Chem. – 2004. – **49**, N 7. – P. 657 – 660.
- [11] *Lan-hong J., Li-ping M.* // J. Hebei Norm. Univ. Natur. Sci. Ed. – 2003. – **27**, N 3. – P. 286–289.
- [12] *Брик М.Т.* Энциклопедія мембран: В 2 т. – К.: Вид. Дім "Києво-Могилянська академія", 2005 – 2006. – Т. 1. – 658 с.
- [13] *Jin J., Chen Y., Wu Z.* // J. Nanjing Univ. Chem. Technol. – 2000. – **22**, N 1. – P. 67 – 70.
- [14] *Van Gestel T., Vandecasteele C., Schaep J. et. al.* // 6th Int. Conf. on Inorganic Membranes (Montpellier, 26 – 30 June 2000 ). – Montpellier, 2000. – P. 107.

- [15] *Takagi R., Terashita K., Goton K. et al. // Desalination. – 2002. – 148. – P. 347 – 352.*
- [16] *Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей / Учеб. пос. для вузов. – М.: Химия, 1984. – 592 с.*
- [17] *ДСанПиН 2.2.4-171-10. Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною. – Затверд. наказом Мін-ва охорони здоров'я України від 12.05.2010 р., № 400.*

Поступила в редакцію 28.05.2012 г.