



УДК 628.3:66.081.6:66.067.124

© 2009

Академік НАН України В. В. Гончарук, Д. Д. Кучерук,  
Т. Ю. Дульнева

### Очищення стічних вод модифікованими неорганічними мембранами

*Розроблено екологічно безпечні високоефективні процеси очищення води від деяких катіонних барвників і гідроксидних металів перехресною мікрофільтрацією за допомогою модифікованих трубчастих неорганічних мембран вітчизняного виробництва. Визначено основні фізико-хімічні закономірності цих процесів і на їх основі розроблено схему маловідходної технології очищення стічної води від гідроксидних металів  $Zn^{2+}$  і діамантового зеленого.*

На сьогодні в технології водоочищення методом перехресної мікрофільтрації широко використовують трубчасті неорганічні мембрани (з оксидної кераміки, титану тощо) [1–4], які при розв'язанні екологічних проблем є перспективними завдяки низці переваг порівняно з полімерними мембранами: термічної, хімічної та біологічної стійкості, механічної міцності, можливості їх регенерування зворотним потоком фільтрату або повітря. Основний недолік неорганічних мембран — це недостатньо висока затримувальна здатність відносно деяких забруднень. Одним з можливих варіантів її підвищення є модифікування неорганічних мембран різними речовинами, в тому числі й динамічними мембранами, що утворюються із самих забруднень. У зв'язку з цим нами було розроблено екологічно безпечні високоселективні процеси очищення води модифікованими неорганічними трубчастими мембранами вітчизняного виробництва.

Очищення модельних і реальних стічних вод проведені на дослідній та дослідно-промисловій мікрофільтраційних установках, які працювали у протоково-рециркуляційному режимі. В дослідній установці було використано одну пористу керамічну трубку, яку виготовлено на основі оксиду алюмінію ( $\alpha-Al_2O_3$ ) з зовнішнім і внутрішнім діаметрами 12 і 6 мм відповідно (робоча зовнішня поверхня трубки  $0,396 \text{ дм}^2$ ); у дослідно-промисловій — сім таких трубок (робоча поверхня кожної  $0,867 \text{ дм}^2$ ) з середнім діаметром пор у верхньому активному шарі й основі 0,7–0,8 й 5,5–5,6 мкм відповідно. У дослідній установці було використано також пористу титанову трубку (робоча поверхня трубки  $0,656 \text{ дм}^2$ ) з зовнішнім і внутрішнім діаметрами 12 і 8 мм відповідно та середнім діаметром пор 4–5 мкм.

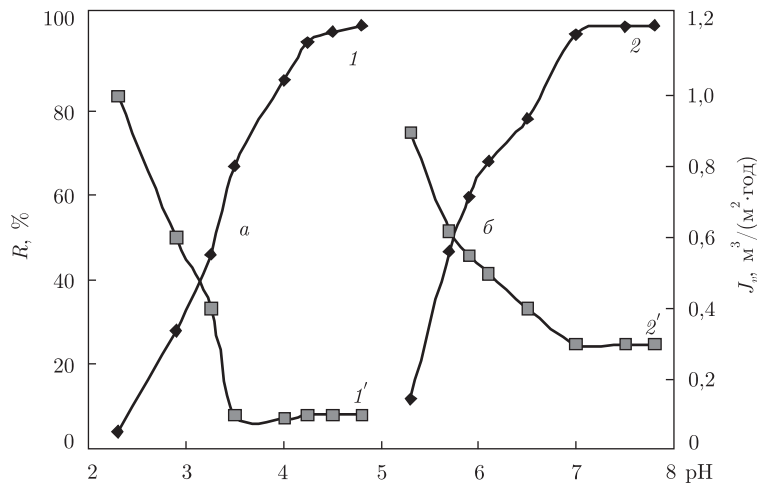


Рис. 1. Вплив величини рН розчинів солей  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (а) і  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (б) з концентраціями  $\text{Fe}^{3+}$  й  $\text{Cu}^{2+}$   $100 \text{ мг/дм}^3$  на значення  $R$  іонів  $\text{Fe}^{3+}$  й  $\text{Cu}^{2+}$  (1, 2), а також  $J_v$  (1', 2') керамічних трубок

У ході досліджень визначали коефіцієнт затримки  $R$  (%) забруднень і питому продуктивність  $J_v$  ( $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ ) мембран. Концентрації барвників та іонів важких металів аналізували відповідно фотоколориметричним і атомно-абсорбційним методами, а загального органічного вуглецю — рідкофазовим окисненням домішок і реакційною газовою хроматографією [5–7].

Встановлено, що коефіцієнт затримки іонів перехідних металів можна підвищувати переведенням їх у гідроксополукки в результаті додавання лугу з подальшою мікрофільтрацією крізь пористі керамічні трубки з оксиду алюмінію, що забезпечує їх модифікування динамічними мембранами з цих сполук. Так, при тиску 1 МПа і температурі 295 К зі збільшенням величини рН вихідних розчинів солей  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  підвищувалося значення  $R$  іонів  $\text{Fe}^{3+}$  й  $\text{Cu}^{2+}$  до 99,9% при різкому зменшенні параметра  $J_v$  трубки відповідно до 0,1 й 0,3  $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$ , потім були досягнуті практично стаціонарні умови (рис. 1, а, б). Це можна пояснити збільшенням концентрації гідроксополук  $\text{Fe}^{3+}$  й  $\text{Cu}^{2+}$ , в результаті чого на поверхні керамічної трубки формувалася динамічна мембрана з цих часток, відповідно при підвищенні та зниженні значень  $R$  і  $J_v$ . Максимальні значення  $R$  іонів  $\text{Fe}^{3+}$  й  $\text{Cu}^{2+}$  з досягненням норм на скидання в каналізацію (щодо цих іонів при мінімальних значеннях  $J_v$  мембрани) спостерігалися в інтервалах величин рН, які відповідали утворенню найбільшої кількості їх гідроксополук. Для іонів  $\text{Fe}^{3+}$  й  $\text{Cu}^{2+}$  такі величини рН становили відповідно 4,5–4,8 та 7,5–7,8 (див. рис. 1, а, б).

Висока ефективність очищення води від гідроксополук перехідних металів підтверджена результатами мікрофільтрації промивних вод лінії цинкування в цинкатних електролітах гальванічного виробництва НВО “Меридіан” (м. Київ). Вихідна промивна вода мала значення рН 11,5–12,0, при яких іони  $\text{Zn}^{2+}$  з концентрацією  $16,5 \text{ мг/дм}^3$  знаходилися у вигляді гідроксополук. Фільтруючи таку воду на дослідній і дослідно-промисловій установках при тиску 1,0 МПа і температурі 295 К, був отриманий фільтрат, який відповідав нормам на скидання в каналізацію відносно іонів  $\text{Zn}^{2+}$ . При попередньому підкисленні вихідної води до величини рН 8,0–8,5 значення  $R$  гідроксополук  $\text{Zn}^{2+}$  за аналогічних умов фільтрування зменшувалося до 90%, що пов’язано зі зниженням їх концентрації в результаті розчинення та переходу в іони  $\text{Zn}^{2+}$ .

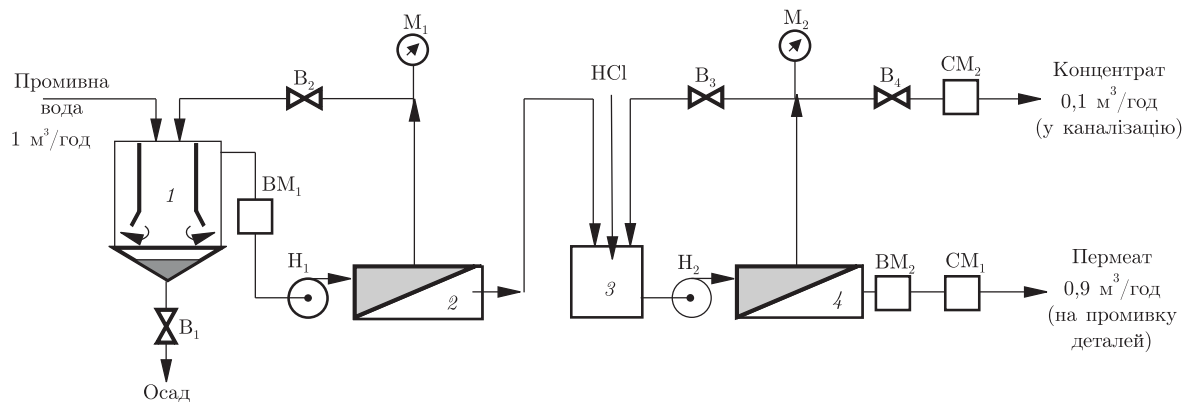


Рис. 2. Схема маловідходної технології очищення промивної води цинкування в цинкатних електролітах гальванічного виробництва НВО “Меридіан” (м. Київ):

1 – вертикальний відстійник; 2 – мікрофільтр з пористими керамічними трубками, модифікованими динамічними мембранами, що самоутворюються; 3 – ємність; 4 – зворотньоосмотичний апарат низького тиску;  $H_1$ ,  $H_2$  – насоси;  $V_1$ – $V_4$  – вентилі,  $M_1$ ,  $M_2$  – манометри;  $VM_1$ ,  $VM_2$  – водоміри;  $CM_1$ ,  $CM_2$  – солеміри

За результатами проведених досліджень розроблено схему маловідходної технології очищення промивних вод лінії цинкування в цинкатних електролітах НВО “Меридіан” (рис. 2). Вона базується на поєднанні перехресної мікрофільтрації для вилучення гідроксосполук  $Zn^{2+}$  за допомогою пористих керамічних трубок, модифікованих динамічними мембранами, що утворюються з цих сполук, і зворотного осмосу низького тиску для доочищення води від аніонів, які нагромаджуються у воді при її багаторазовому використанні. Така схема дозволяє виділити, наприклад, за одну годину з  $1 \text{ м}^3$  такої води  $\sim 0,9 \text{ м}^3$  очищеної води, що придатна для повторного застосування при промиванні деталей, і  $\sim 0,1 \text{ м}^3$  концентрату аніонів, який в межах ГДК можна скидати в каналізацію. Після зневоднювання у фільтр-пресі осад гідроксосполук  $Zn^{2+}$  можна використовувати у металургії як сировину для переплавлення.

З метою уникнення витрат лугу, що дорого коштує, розроблений новий високоефективний безреагентний метод очищення стічних вод від гідроксосполук перехідних металів мембранним електрофільтруванням, який базується на фільтруванні стічної води крізь пористу титанову трубку-катод, при розташуванні нерозчинного анода ззовні трубки [8].

Встановлено, що при такому поширенні електричного поля і щільності струму понад  $50 \text{ А/м}^2$  (тиск –  $0,01 \text{ МПа}$ ) відбувалося практично повне затримання іонів  $Cr^{3+}$  (99,7%) при зменшенні значення  $J_v$  до  $0,04 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$  (рис. 3, криві 1, 1'). За цих умов значення рН фільтрату становило 12,0, а концентрату – 3,55.

При мембранному електрофільтруванні (тривалість – 1 год, тиск  $0,5 \text{ МПа}$  і температура  $295 \text{ К}$ ) крізь пористу титанову трубку-катод у режимі рециркуляції промивної води гальванічного виробництва НВО “Арсенал” (м. Київ), яка містила  $95,5 \text{ мг/дм}^3$  іонів  $Zn^{2+}$  при рН 6,7, зі зміною щільності струму в інтервалі  $37,3$ – $149,3 \text{ А/м}^2$  досягали ГДК на скидання води в каналізацію відносно іонів  $Zn^{2+}$ .

Отже, за умов мембранного електрофільтрування при розміщенні анода над мембраною-катодом відбувалося виділення в прикатодній області лугу, що викликало утворення грубодисперсних часток гідроксосполук перехідних металів, стосовно яких пориста трубка виявляла підвищене затримання. Збільшенню значення  $R$  гідроксосполук до 99,9% за таких умов сприяло також утворення динамічної мембрани з цих сполук з виділен-

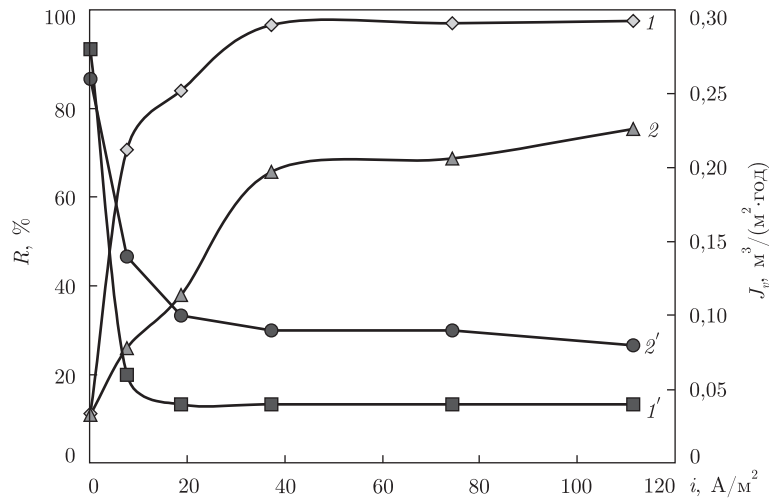


Рис. 3. Зміна значень  $R$  іонів  $\text{Cr}^{3+}$  (1, 2) і  $J_v$  (1', 2') від щільності струму  $i$  при фільтруванні розчину  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , що містить  $75 \text{ мг/дм}^3$  іонів  $\text{Cr}^{3+}$ , крізь титанову трубку при розташуванні анода над (1, 1') і під (2, 2') мембраною-катодом

ням фільтрату у вигляді розчину лугу зі значенням рН 11–12. Використання мембранного електрофільтра дозволяє не тільки практично повністю очищати стічні води від гідроксо-сполук важких металів, але також отримувати кислоту та луг для промислового використання.

Однією з актуальних екологічних проблем є очищення стічних вод паперових і фармацевтичних підприємств від катіонних барвників, зокрема метиленового блакитного й діамантового зеленого. Для розв'язання цієї проблеми досліджено процес очищення таких вод тангенціальною мікрофільтрацією при тиску 1,0 МПа і температурі 295 К за допомогою керамічних мембран, які модифіковані глинистими мінералами монтморилонітом або палигорськітом.

Як показано на рис. 4 (криві 2 і 3), коефіцієнт затримки барвника при спільному фільтруванні розчину з концентрацією  $100 \text{ мг/дм}^3$  метиленового блакитного та  $2,0 \text{ г/дм}^3$  палигорськіту крізь керамічну трубку дорівнював 99%, а з концентрацією  $180 \text{ мг/дм}^3$  — лише 80%, що пов'язано з його здатністю до адсорбції та асоціації. З метою збільшення значення  $R$  метиленового блакитного керамічну трубку попередньо модифікували палигорськітом, фільтруючи крізь них його суспензію ( $2 \text{ г/дм}^3$ ). При фільтруванні протягом 30 год розчину, який містив  $180 \text{ мг/дм}^3$  метиленового блакитного, така мембрана практично повністю затримувала зазначений барвник (див. рис. 4, крива 1). Візуально встановлено, що на шарі з глинистого мінералу утворювалася динамічна мембрана з асоціатів барвників, яка виявляла додатковий ефект затримки.

Ефективність фільтрування модельних розчинів катіонних барвників керамічними мембранами, попередньо модифікованими глинистими мінералами, підтверджена результатами очищення стічної води від діамантового зеленого ВАТ «Київмедпрепарат».

Випробування було проведено на дослідній установці із сімома пористими керамічними трубками, які для досягнення максимального значення  $R$  (до 99,9%) попередньо модифікували суспензією палигорськіту в кількості  $2 \text{ г/дм}^3$ . При очищенні на цій установці стічної води від діамантового зеленого з вихідною концентрацією  $7,5\text{--}12,0 \text{ мг/дм}^3$ , зі значенням рН 4,6–5,9 і робочим тиском 0,25 МПа отримали практично повністю знебарв-

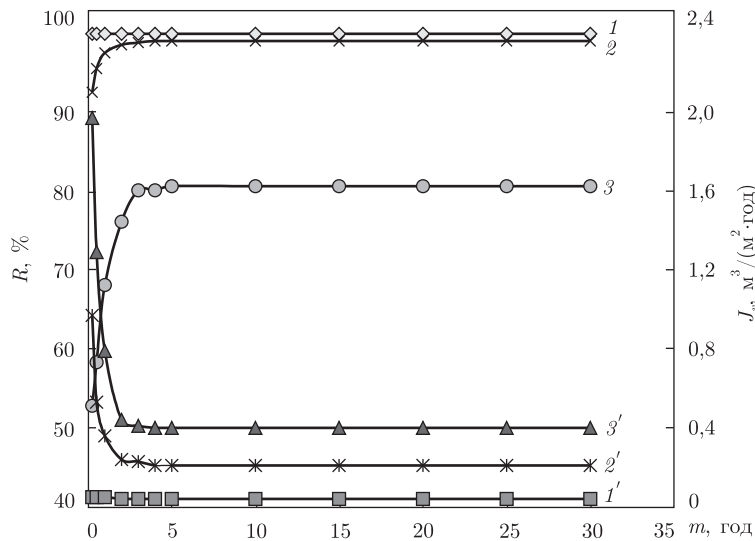


Рис. 4. Значення  $R$  (1, 2, 3) барвника і  $J_v$  (1', 2', 3') трубки від тривалості фільтрування  $\tau$  при 1,0 МПа розчинів метиленового блакитного з концентраціями 180 (1, 1', 3, 3') та 100 мг/дм<sup>3</sup> (2, 2') крізь попередньо модифіковану палигорськітом (1, 1') і немодифіковану керамічну трубку при додаванні до розчину 2,0 г/дм<sup>3</sup> палигорськіту (2, 2', 3, 3')

лений фільтрат. Фільтрат мав значення загального органічного вуглецю 0,55 мг/дм<sup>3</sup>, що дозволяло скидати його у водойми [9].

Таким чином, нами досліджено основні фізико-хімічні закономірності процесів очищення води від деяких катіонних барвників і гідроксосополук перехідних металів тангенціальною мікрофільтрацією за допомогою модифікованих неорганічних трубчастих мембран вітчизняного виробництва. Встановлено, що максимальний коефіцієнт затримки (99,9%) іонів перехідних металів при мінімальній питомій продуктивності мембран спостерігався в інтервалі значень рН, що відповідав утворенню найбільшої кількості їх гідроксосополук. Розроблено також новий безреагентний метод практичного повного очищення стічних вод від іонів перехідних металів мембранним електрофільтруванням крізь пористу титанову трубку-катод при значенні рН у прикатодному просторі 11–12 та розташуванні анода ззовні трубки. Показано можливість практично повного очищення води від катіонних барвників — метиленового блакитного й діамантового зеленого попереднім модифікуванням пористої керамічної трубки палигорськітом. Відзначимо, що в ході експериментів розроблено схему маловідходної екологічно безпечної технології очищення стічної води від гідроксосополук  $Zn^{2+}$  (НВО “Меридіан”, м. Київ).

1. Каграманов Г. Г., Кочаров А. Г., Дубровин А. А. Исследование очистки водных растворов от катионов с помощью керамических микрофильтров // Хим. технология. – 2000. – № 1. – С. 42–46.
2. Гончарук В. В., Балакина М. Н., Кучерук Д. Д., Скубченко В. Ф. Модифіковані керамічні мембрани в очищенні води від іонів важких металів // Доп. НАН України. – 2002. – № 12. – С. 164–168.
3. Каграманов Г. Г., Назаров В. В. Керамические мембраны с селективными слоями на основе SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub> // Стекло и керамика. – 2001. – № 5. – С. 12–14.
4. Ellouze E., Ben Amar R., Ben Salah A. M. Cross-flow microfiltration using ceramic membranes applied to the cuttlefish effluents treatment: effect of operating parameters and the addition of pre – or post-treatment // Desalination. – 2005. – 177, No 1–3. – P. 229–240.
5. Брык М. Т., Цапюк Е. А. Ультрафильтрация. – Киев: Наук. думка, 1989. – 228 с.
6. Брицке М. Э. Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ. – Москва: Химия, 1982. – 224 с.

7. *Топкин Ю. В.* Определение органического углерода в воде жидкофазным окислением примесей и реакционной газовой хроматографией // *Химия и технология воды.* – 2001. – **23**, № 4. – С. 387–394.
8. *Пат.* 82300 Україна, МПК С02F 1/46 В01D 39/20. Спосіб очищення води від важких металів / *В. В. Гончарук, Т. Ю. Дульнева, Д. Д. Кучерук.* – А 2007. – 01011; Заявл. 31.01.07; Опубл. 25.03.08. – Бюл. № 6.
9. *Гончарук В. В., Жукинський В. Н., Чернявская А. П., Скубченко В. Ф.* Разработка эколого-гигиенической классификации качества поверхностных вод Украины – источников централизованного питьевого водоснабжения // *Химия и технология воды.* – 2003. – **25**, № 2. – С. 106–158.

*Інститут колоїдної хімії та хімії води  
ім. А. В. Думанського НАН України, Київ*

*Надійшло до редакції 15.05.2008*

Academician of the NAS of Ukraine **V. V. Goncharuk, D. D. Kucheruk,  
T. Yu. Dulneva**

### **Purification of waste waters by modified inorganic membranes**

*The new ecologically safe high-selective processes of water purification from some heavy metal ions and cationic dyes by modified tubular inorganic membranes of domestic production are developed. The basic physical and chemical laws of such processes are determined, and the schemes of low-wasted technologies of waste water purification from hydrocompounds of  $Zn^{2+}$  and diamond green are given.*