ДОПОВІДІ
НАЦІОНАЛЬНОЇ
АКАДЕМІЇ НАУК
УКРАЇНИ

1 • 2012

ЕКОЛОГІЯ

УДК 66.067.124:628.31:546.72

© 2012

М. М. Балакіна

Знезалізнення стічних вод на керамічних мембранах

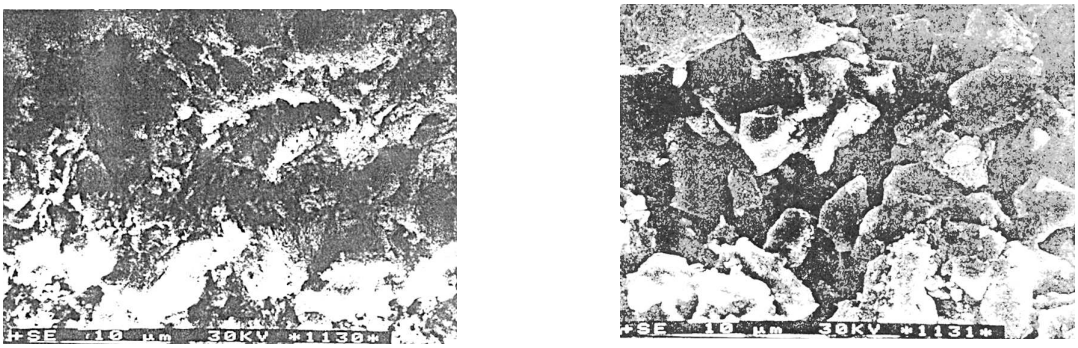
(Представлено академіком НАН України В. В. Гончаруком)

Досліджено можливість знезалізнення дренажної води звалищ твердих побутових відходів на мікрофільтраційних керамічних мембранах після реагентної коагуляції або гальванокоагуляції. Показано, що за рахунок утворення модифікуючого шару із гідроксиду заліза з дренажної води практично повністю вилучається залізо і знижується вміст інших неорганічних і органічних домішок у визначеному інтервалі pH середовища та робочого тиску.

Тверді побутові відходи (ТПВ) як продукти життєдіяльності людини чим далі, тим більше спричиняють погіршення загального екологічного стану. На міські звалища ТПВ надходять сотні тонн побутових та промислових відходів, а також осади, що утворюються при очищенні стічних вод. Дренажні води звалищ характеризуються як концентрований багатокомпонентний стік, хімічна природа якого надзвичайно різноманітна. Значною мірою такі води визначають якість води у підземних джерелах [1]. Для запобігання забрудненню підземних водних горизонтів токсичними речовинами дренажних вод звалищ ТПВ очевидним стає необхідність їх очищення перед скиданням на рельєф місцевості або в каналізаційний колектор.

При обробці дренажних вод звалищ ТПВ застосовують біологічні та багаточисельні фізико-хімічні методи [1], серед яких все частіше — зворотний осмос [2]. Проте при використанні баромембранних процесів постає доволі складне питання запобігання забрудненню мембран сполуками різноманітної природи, які, концентруючись на мембранній поверхні, призводять до різкого погіршення її питомої продуктивності та, частіше за все, і затримувальної здатності.

В Інституті колоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського НАН України була розроблена схема комплексного очищення дренажних вод звалища ТПВ, в якій послідовно використані два баромембранні процеси — нанофільтрація та зворотний осмос [3]. Для домембранного очищення була розглянута можливість використання реагентної коагуляції [4] або гальванокоагуляції [5]. Однак використання як коагулянту сульфату заліза в першо-



а *б*

Рис. 1. Електронно-мікроскопічні знімки розділового (*а*) і підтримуючого (*б*) шарів керамічної мембрани

му випадку та залізного аноду в другому веде до наявності в обробленій воді залишкової кількості заліза (табл. 1). Зрозуміло, що нанофільтрація та зворотний осмос позбавлять пермеат від нього, але гідроксид заліза, що утворюється внаслідок гідролізу, призводить до забруднення поверхні мембран залізистими відкладеннями та стимулює утворення силікатних відкладень, які у відсутності гідроксиду заліза не мають місця. Але для полімерних мембран головна небезпека криється в утворенні гідроксиду заліза в порах мембрани, що може призвести до їх розриву за рахунок збільшення об'єму гідроксиду [6].

Як відомо, керамічні мембрани можуть використовуватися в таких жорстких умовах, коли полімерні виявляються непридатними — вони проявляють механічну міцність, високу термічну, хімічну та біологічну стійкість, можливість простого регенерування та мають тривалий термін експлуатації. Основний недолік керамічних мембран — низька затримувальна здатність до деяких забруднень. Для вирішення цієї проблеми керамічні мембрани модифікують різними сполуками, в тому числі і самими забрудненнями, серед яких не останнє місце займають катіони полівалентних металів, в тому числі і заліза [7].

Метою даної роботи було вивчення можливості знезалізнення дренажної води звалища ТПВ після реагентної коагуляції або гальванокоагуляції на керамічних трубках з α-Al_2O_3, виготовлених в Україні.

Електронно-мікроскопічні дослідження показали, що зазначені трубки мають двошарову будову гетерогенної структури, при цьому верхній шар більш тонкопористий (рис. 1).

Таблиця 1. Вміст заліза та деяких неорганічних і органічних речовин у дренажній воді ТПВ після обробки гальванокоагуляцією і фільтрування на модифікованій керамічній мембрані

Показник	Склад дренажної води ТПВ			
	після гальвано-коагуляції	після фільтрування		
		при pH 6,65 і $P = 0{,}5$ МПа	при pH 4,0 і $P = 0{,}5$ МПа	при pH 4,0 і $P = 1{,}0$ МПа
Fe^{3+}, мг/дм^3	9,8	Сліди	Сліди	Сліди
Ca^{2+}, мг/дм^3	77,1	74,6	38,0	51,6
Na^{+}, мг/дм^3	1764	1758	1411	1624
Cl^{-}, мг/дм^3	2784	2771	2280	2284
SO_4^{2-}, мг/дм^3	22,1	21,8	17,2	19,9
ХСК, мгО/дм^3	1266	1216	1062	1288
K, мхс$^{-2}$	—	$0{,}552 \cdot 10^8$	$0{,}424 \cdot 10^8$	$0{,}212 \cdot 10^8$

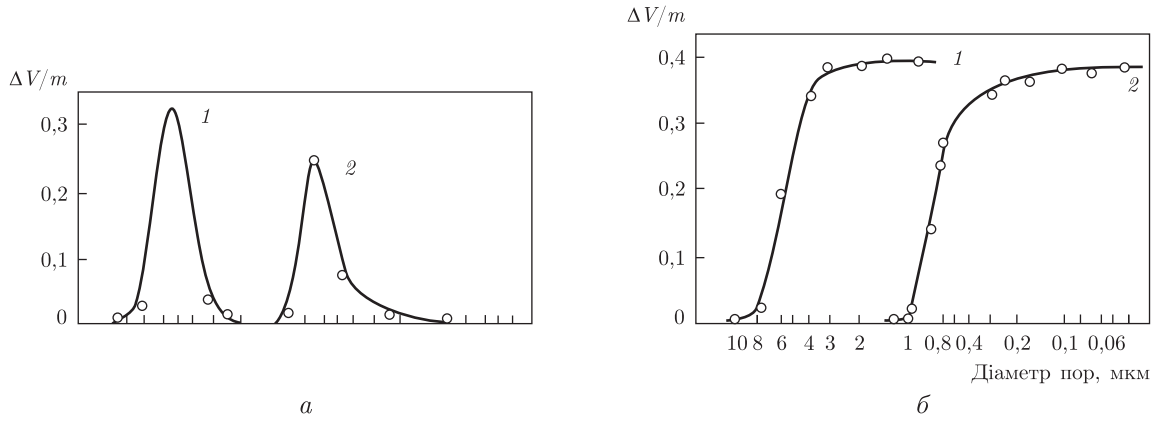


Рис. 2. Диференціальна (*а*) й інтегральна (*б*) криві ртутної порометрії підтримуючого (крива *1*) та розділового (крива *2*) шарів керамічної мембрани (V — об'єм пор, см^3; m — маса зразка, г)

Методом ртутної порометрії встановлено, що верхній і нижній шари трубки мають відповідно такі параметри: відкриту пористість — 42,5 і 44,6%, питому поверхню — 1,75 і 0,172 м^2/г і середній діаметр пор — 0,72 і 5,5 мкм (рис. 2). Таким чином, верхній шар за розміром пор слід розглядати як мікрофільтраційну мембрану [8], і, зрозуміло, для затриманя іонів розчинених низькомолекулярних сполук вона не придатна. Однак неодноразово було показано, що в присутності полівалентних катіонів при значеннях pH, які дорівнюють або перевищують pH їх гідратоутворення, на поверхні мікрофільтраційної підкладки відкладаються відповідні гідроксиди, модифікуючи тим самим мікрофільтр [9–12]. Така модифікована мікрофільтраційна мембрана може виявитися здатною затримувати не лише самі полівалентні катіони (первинне затримання), але й деякі інші сполуки (вторинне затримання).

Для визначення можливості знезалізнення дренажної води звалища ТПВ після гальванокоагуляційної обробки зазначену воду після гальванокоагуляції подавали в баромембранну установку протоково-циркуляційного типу з охарактеризованою вище керамічною трубкою за мембрану. Після гальванокоагуляції pH дренажної води становив 6,65; фільтрування здійснювали при цьому значенні pH, а також при коректуванні його до pH 4 сірчаною кислотою при робочому тискові (P) 0,5 і 1,0 МПа. Експерименти проводили протягом шести годин.

На рис. 3, *а* подано залежність питомої продуктивності (I_V) керамічної мембрани від тривалості фільтрування. В усіх трьох випадках на початковому етапі фільтрування спостерігалось інтенсивне зниження I_V. За ∼0,5 год зниження I_V уповільнювалось і за ∼1,5 год питома продуктивність більш-менш стабілізувалася, що вказує на утворення модифікуючого шару з гідроксиду заліза.

Залежно від співвідношення розмірів підкладки та мембраноутворюючих часток вони можуть забивати пори підкладки і вже потім відкладатися на поверхні, а можуть утворювати розділовий шар безпосередньо на поверхні. Автори роботи [9] методом електронної мікроскопії дослідили частки золю $Fe(OH)_3$, одержані гідролізом хлориду заліза (III), і встановили, що вони мають анізотропну форму, довжину 70 і товщину 10–20 нм. Таким чином, зниження питомої продуктивності в досліджуваному випадку може бути обумовлено як першим з описаних механізмів, так і другим — зазначені частки при підході до керамічної мембрани торцевою стороною мають можливість проникати в її пори, тоді як при потраплянні своєю витягнутою стороною повинні відкладатися на її поверхні.

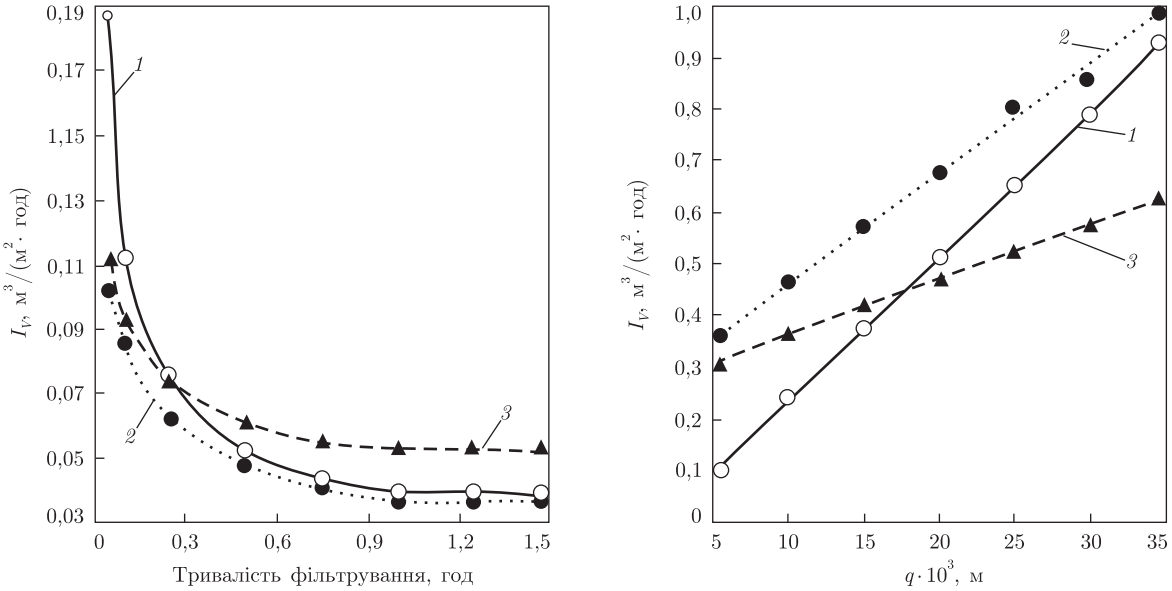


Рис. 3. Залежність питомої продуктивності керамічної мембрани від тривалості фільтрування дренажної води після гальванокоагуляційної обробки (*а*) при pH 6,65 (крива *1*) і pH 4 (крива *2*); $P = 0{,}5$ МПа (криві *1*, *2*) і 1,0 МПа (крива *3*); ті самі дані в координатах рівняння фільтрування з утворенням осаду на поверхні мембрани (*б*)

Розрахунки, виконані із залученням уявлень теорії конвективного фільтрування [13], показали, що кінетичні дані, наведені на рис. 3, *а*, вкладаються на пряму (рис. 3, *б*) в координатах рівняння:

$$\frac{1}{I_V} = \frac{1}{I_0} + \frac{k}{2} \cdot q, \tag{1}$$

де I_0 — значення об'ємного потоку на початку фільтрування; q — об'єм фільтрату, що пройшов крізь одиницю площі мембрани за час τ; k — константа. Це рівняння описує процес фільтрування крізь пористу підкладку з утворенням на її поверхні осаду, що не стискується [13].

Таким чином, одержаний результат вказує на утворення модифікуючого шару з часток гідроксиду заліза на поверхні мембрани. Проте дані, наведені на рис. 3, *а*, показують, що більш-менш сталі значення питомої продуктивності модифікованої мембрани не набагато, але відрізняються — при проведенні процесу при pH середовищі, що дорівнює 6,65, I_V дещо вища, ніж при pH 4,0, і найбільша питома продуктивність спостерігалася при підвищенні робочого тиску до 1 МПа. Рис. 3, *б* демонструє, що швидкості утворення модифікуючого шару також різні. Константа k рівняння (1) характеризує інтенсивність зниження продуктивності протягом фільтрування і, таким чином, дозволяє порівняти зазначені швидкості для розглядуваних випадків (значення k наведені в табл. 1). Ця константа виражається так:

$$k = \frac{\mu r_0 C_0}{P}, \tag{2}$$

де μ — коефіцієнт динамічної в'язкості розчину; r_0 — питомий опір модифікуючого шару; C_0 — концентрація мембраноутворюючої добавки у вихідному розчині, і, як показує рівняння (2), залежить тільки від властивостей системи, що містить модифікатор, і робочого

тиску [13]. З цього випливає, що при одному і тому ж тискові та різних pH середовища модифікуючий шар матиме різну структуру.

Для пояснення одержаних залежностей слід врахувати, що pH початку гідратоутворення для іонів Fe^{3+} дорівнює 2,3 [14], тоді як ізоелектрична точка гідроксиду заліза (III) відповідає значенню pH 6,5 [15].

При pH 4 система являє собою агрегативно стійкий гідрозоль з міцелами, що мають ядро із гідроксиду заліза, з яким адсорбційно зв'язані водневі катіони, що надають міцелі позитивного заряду [15]. Формування модифікуючого шару відбувалось відносно повільно завдяки взаємному відштовхуванню однойменно заряджених міцел; при цьому утворювався щільний модифікуючий шар з невеликою проникністю (рис. 3, *а*, крива *2*) і осадження відбувалось доволі повільно (рис. 3, *б*, пряма *2*).

Сформований при pH 6,65 модифікуючий шар утворений частками в умовах їх коагуляції, коли частки мають високу швидкість осідання. Такий шар пухкий, крупнопористий, і йому притаманна відносно велика проникність (рис. 3, *а*, крива *1*) і швидкість формування (рис. 3, *б*, пряма *1*).

Формування модифікуючого шару з підвищенням робочого тиску при інших рівних умовах, згідно з залежністю (2), здійснювалось зі швидкістю, що обернено пропорційна цьому тиску. При цьому, оскільки частки гідроксиду заліза малостискувані, проникність утвореного шару зі збільшенням P лінійно зростала (рис. 3, *а*, крива *3*), тоді як швидкість формування розділового шару порівняно з меншим тиском уповільнювалася (рис. 3, *б*, пряма *3*).

З даних табл. 1 видно, що модифікування керамічної підкладки в усіх трьох випадках дозволило завдяки первинному затриманню практично позбавитися заліза в пермеаті. Крім того, у випадках фільтрування дренажної води при pH 4 відбувалось також вторинне затримання домішок утвореним модифікуючим шаром з гідроксиду заліза — істотно зменшилась кількість деяких катіонів і аніонів, а також хімічне споживання кисню (ХСК), яке характеризує інтегральний вміст органічних речовин. При цьому слід відзначити, що кращі показники спостерігались для випадку фільтрування при тиску 0,5 МПа. Фільтрування при pH 6,65 майже не змінило зазначених показників (табл. 1), що доволі закономірно з погляду на структуру модифікуючого шару, оскільки крупнопористий шар практично не здатний поліпшити показники обробленої води. При pH 4 і робочому тиску 0,5 МПа сформувався щільний шар зі значно нижчою проникністю, здатний зменшити ХСК на 16,1%, вміст іонів Ca^{2+} на 50,7, Na^{+} на 20,0, Cl^{-} на 18,0 і SO_4^{2-} на 25,3% (табл. 1). Подальше зниження pH середовища до значення 2,3 мало б покращити ці показники [10], але таке підкислення призводило до інтенсивного газовиділення, що супроводжувалось сильним піноутворенням і робило процес технологічно важкоздійсненним.

Із підвищенням робочого тиску до 1,0 МПа ефективність вторинного затримання дещо погіршувалася, що можна пояснити посиленням концентраційної поляризації внаслідок двох чинників. По-перше, це посилення зумовлене дещо більш високою проникністю розділового шару, і, по-друге, специфікою будови розділового шару динамічної мембрани, пори якої від підкладки до активного шару розширюються.

Таким чином, проведені дослідження показали ефективність знезалізнення дренажної води звалищ ТПВ після реагентної коагуляції або гальванокоагуляції на мікрофільтраційних керамічних мембранах за рахунок утворення модифікуючого шару з гідроксиду заліза, а також можливість зниження вмісту інших неорганічних і органічних домішок у визначеному інтервалі pH середовища та робочого тиску. При цьому слід зазначити, що в разі необхідності показники очищення дренажної води можуть бути значно покращені завдяки

введенню до очищуваної води невеликої кількості ($0{,}1 \cdot 10^{-3}$ г/дм^3) полівінілового спирту [7, 12].

1. *Экологическая* биотехнология / Под ред. К. Ф. Форстера и Д. А. Вейза. – Ленинград: Химия, 1990. – 383 с.
2. *Яцков Н. В., Варнавская И. В.* Анализ методов очистки стоков мест захоронения твердых бытовых отходов // Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. – 2008. – № 4. – С. 69–73.
3. *Гончарук В. В., Балакіна М. М., Кучерук Д. Д. та ін.* Комплексне очищення дренажних вод звалищ твердих побутових відходів // Доп. НАН України. – 2006. – № 11. – С. 193–198.
4. *Гончарук В. В., Балакина М. Н., Кучерук Д. Д. и др.* Предмембранная обработка дренажных вод свалок твердых бытовых отходов // Химия и технология воды. – 2007. – **29**, № 1. – С. 42–54.
5. *Гончарук В. В., Балакина М. Н., Кучерук Д. Д. и др.* Гальванокоагуляция в предочистке дренажных вод свалок твердых бытовых отходов // Там же. – 2010. – **32**, № 4. – С. 428–437.
6. *Карелин Ф. Н.* Обессоливание воды обратным осмосом. – Москва: Стройиздат, 1988. – 208 с.
7. *Гончарук В. В., Балакина М. Н., Кучерук Д. Д. и др.* Очистка воды баромембранными методами на керамических мембранах // Химия и технология воды. – 2009. – **31**, № 6. – С. 688–702.
8. *Мулдер М.* Введение в мембранную технологию. – Москва: Мир, 1999. – 513 с.
9. *Бадеха В. П., Цапюк Е. А., Кучерук Д. Д.* Формирование динамической мембраны из гидроксида железа и ее опресняющие свойства // Химия и технология воды. – 1981. – **3**, № 5. – С. 402–405.
10. *Кучерук Д. Д.* Обратноосмотические свойства динамических мембран из гидроксополимерных соединений тяжелых металлов // Там же. – 1991. – **13**, № 9. – С. 788–793.
11. *Каграманов Г. Г., Кочаров А. Г., Дубровин А. А.* Исследование очистки водных растворов от катионов с помощью керамических микрофильтров // Химическая технология. – 2001. – № 1. – С. 42–46.
12. *Гончарук В. В., Балакіна М. М., Кучерук Д. Д. та ін.* Модифіковані керамічні мембрани в очищенні води від іонів важких металів // Доп. НАН України. – 2002. – № 12. – С. 164–168.
13. *Жужиков В. А.* Фильтрование: Теория и практика разделения суспензий. – Москва: Химия, 1980. – 400 с.
14. *Справочник* химика. Т. 4. – Ленинград: Химия, 1965. – 56 с.
15. *Запольський А. К.* Водопостачання, водовідведення та якість води. – Київ: Вища шк., 2005. – 423 с.

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

Надійшло до редакції 05.05.2011

М. Н. Балакина

Обезжелезивание сточных вод на керамических мембранах

Исследована возможность обезжелезивания дренажной воды свалок твердых бытовых отходов на микрофильтрационных керамических мембранах после реагентной коагуляции или гальванокоагуляции. Показано, что за счет образования модифицирующего слоя из гидроксида железа из дренажной воды практически полностью удаляется железо и снижается содержание других неорганических и органических примесей в определенном интервале pH среды и рабочего давления.

M. M. Balakina

The sewage treatment from iron on ceramic membranes

The possibility of lanfill leachate treatment from iron on microfiltration ceramic membranes after the reagent coagulation or galvanocoagulation is investigated. It is shown that iron from lanfill leachate is removed almost completely, and the content of other inorganic and organic contaminants is reduced in the definite ranges of pH and pressure by the generation of a modifying iron hydroxide layer.