

СОЗДАНИЕ ОСАЖДЕННОЙ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНЫХ И ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА ИЗ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

И.Г. Чигаев, Л.Ф. Комарова

Изучены свойства осажденных мембран с селективным слоем из бентонита и органических полимерных связующих при извлечении из воды железа в ионной и коллоидной формах. Разработана технология очистки с комбинированным применением осажденных и полимерных мембран. Предложен безреагентный способ регенерации мембраны.

Ключевые слова: осажденные мембраны, ультрафильтрация, обезжелезивание, очистка воды, бентонит.

В настоящее время для очистки подземных вод от широкого спектра загрязняющих веществ наибольшее распространение получили сорбционные методы, при этом для снижения минерализации все больше применяются мембранные методы – обратный осмос и нанофильтрация. Однако для очистки подземных вод от соединений железа, находящихся в растворенной и коллоидной формах, мембраны применяются крайне редко. Расширение области использования мембранных методов, в частности ультрафильт-

рации, может быть осуществлено разработкой мембран, устойчивых к большому количеству взвешенных и коллоидных веществ в исходной воде и интенсивному осадкообразованию на их поверхности.

Целью работы являлась разработка композитной осажденной мембраны для очистки подземных вод с повышенными концентрациями железа с использованием в качестве мембранообразующих компонентов бентонита и органических связующих.

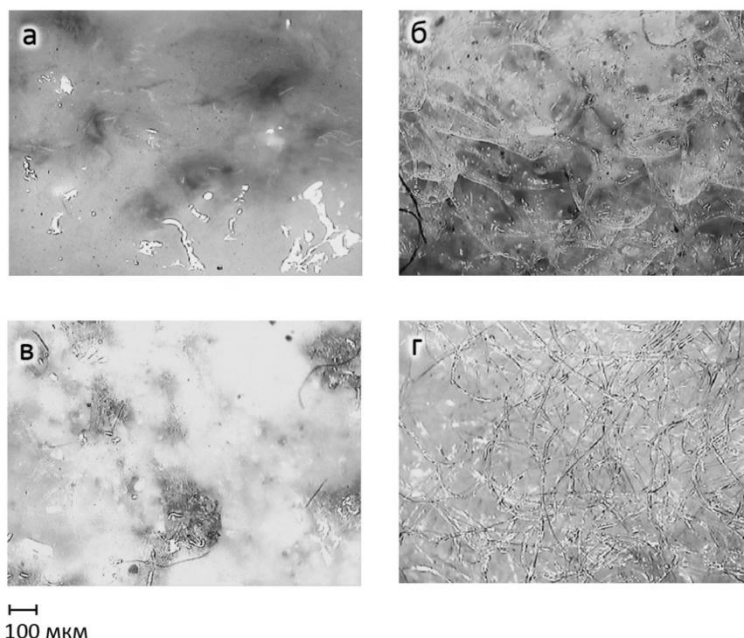


Рисунок 1 – Поверхность осажденных мембран: а – на основе бентонита и полиДАДМАХ, б – на основе бентонита и ПАА, в – на основе чистого бентонита, г – поверхность микрофильтра (подложки)

СОЗДАНИЕ ОСАЖДЕННОЙ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНЫХ И ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА ИЗ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

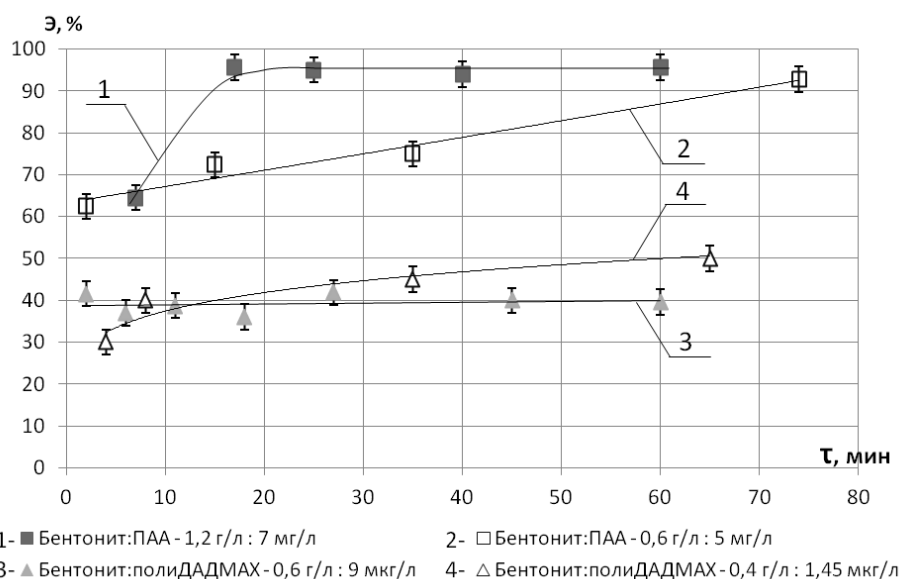


Рисунок 2 – Зависимость эффективности очистки от соединений железа (Э) для осажденных мембран во времени (τ) при $C_{нач} = 2 \text{ мг/л}$

Бентонитовая глина является перспективным материалом для создания селективного слоя на пористой подложке, так как обладает способностью набухать за счет слоистой структуры кристаллической решетки с очень слабой спайностью между отдельными пакетами, что обеспечивает создание высокопористой структуры в водной среде. Наиболее оптимально использование в качестве подложки для нанесения селективного слоя полимерных или керамических мембран (микроили ультрафильтров). Причем, как было показано автором в [1] размер пор в широком диапазоне не влияет на селективность осажденных мембран. Непосредственное использование микрофильтрационных мембран для очистки воды с повышенной концентрацией железа возможно только при комбинации с методом глубокой аэрации [2] или намывании слоя гидроксида железа на поверхности микрофильтра [3], что приводит к ряду трудностей (усложнение технологии очистки, длительность наработки фильтрующего слоя, нестабильность фильтрующего слоя). В качестве подложки нами был выбран полипропиленовый микрофильтр с размером пор 5 мкм с асимметричной структурой.

Применяемый микрофильтр, как показали эксперименты, без дополнительной обработки поверхности не обладает достаточной эффективностью при очистке воды с повышенной концентрацией железа, поэтому было предложено наносить на его поверхность селективный слой. Технология нанесения такого слоя заключается в пропускании под дав-

лением через микрофильтр суспензии, содержащей мембранообразующие компоненты. Свойства полученного селективного слоя зависят как от режимов нанесения – давление и скорость потока, так и состава суспензии. В работе были изучены следующие водные суспензии: с добавлением бентонита в нативной форме Милосского месторождения в виде порошка, бентонитов с добавлением полиакриламида (ПАА) и полимера диаллилдиметиламмония хлорида (полиДАДМАХ).

Поверхность осажденных мембран была исследована с помощью цифрового стереоскопического микроскопа. На рисунке 1 представлены микрофотографии поверхности полученных осажденных мембран после процесса обезжелезивания. Поверхность мембран на основе бентонита отличается неравномерным покрытием поверхности подложки даже при его высоких концентрациях. Осажденные мембраны на основе бентонита и ПАА, вероятно, образуют наиболее плотную структуру с заполнением пор подложки. Селективный слой, полученный из бентонита и полиДАДМАХ, имеет сравнительно большую толщину, при этом обладает рыхлой структурой, а концентрация полимера в суспензии значительно ниже по сравнению с ПАА.

В процессе нанесения селективного слоя наблюдается процесс забивки пор, при этом образуется слой частиц, который сам не обладает селективным действием, но представляет хорошую основу для последующего образования осажденной мембраны. Увеличение размера пор подложки (5–50 мкм) при-

водит к повышенному расходу мембранообразующих компонентов и длительности нанесения селективного слоя. Для снижения указанных эффектов возможно использование подложек с меньшим размером пор, например керамические микро- и ультрафильтры с размером пор от 0,01 до 1,0 мкм, в зависимости от требуемой селективности по конкрет-

ным компонентам разделяемой смеси. Следует отметить, что размер пор подложки существенно не влияет на эффективность очистки от соединений железа, поэтому для дальнейших исследований использовались мембраны образованные на полипропиленовой подложке с размером пор 5 мкм.

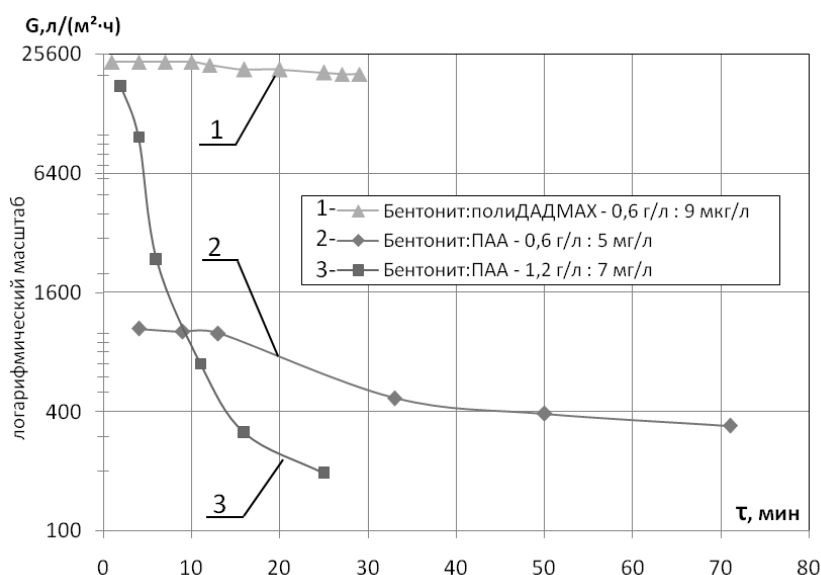


Рисунок 3 – Зависимость проницаемости осажденных мембран (G) от времени (τ) при очистке от соединений железа ($C_{нач} = 2$ мг/л)

Полученные осажденные мембраны были исследованы на эффективность и проницаемость при очистке растворов двухвалентного железа ($pH = 7,5$) с проведением предварительной аэрации, вследствие чего происходит его частичное окисление с последующим гидролизом. На рисунке 2 представлены зависимости эффективности очистки воды от соединений железа в приведенных выше условиях для осажденных мембран на основе бентонита и органических полимеров с различными концентрациями. Наибольшая эффективность наблюдается для мембран на основе бентонита и ПАА. Однако при изучении проницаемости данный тип мембран показал ее значительное снижение за короткий период времени (рисунок 3). По всей видимости, как говорилось выше, мембраны на основе бентонита и ПАА образуют наиболее плотную структуру и более эффективно сорбируют соединения железа тем самым перекрывая поры селективного слоя. Мембраны на основе бентонита и полиДАДМАХ продемонстрировали более низкую эффективность при значительно более высокой проницаемости. Повышение исходной концентрации железа приводит к снижению эффективности

очистки для осажденных мембран на основе бентонита и полиДАДМАХ до 30 % при $C_{н} = 6$ мг/л и до 25 % при $C_{н} = 10$ мг/л.

Несмотря на высокую эффективность очистки мембраны на основе бентонита и ПАА обладают коротким фильтроциклом, который на лабораторной установке не превышал 20 мин, что приводит к необходимости частой регенерации и не позволяет их использовать для очистки воды от соединений железа. Дальнейшие работы были направлены на изучения характеристик мембран на основе бентонита и полиДАДМАХ а также способов их изменения.

Апробация осажденной мембраны (бентонита/полиДАДМАХ) на реальных подземных водах с повышенными концентрациями Fe^{2+} показала эффективность проведения процесса обезжелезивания при проведении предварительной упрощенной аэрации исходной воды. Использование мембранных модулей с мембранами на основе бентонита и полиДАДМАХ возможно в одну ступень без применения дополнительных методов очистки при концентрации Fe^{2+} в исходной воде не более 0,5 мг/л [4].

СОЗДАНИЕ ОСАЖДЕННОЙ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНЫХ И ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ ДЛЯ УДАЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА ИЗ ПОДЗЕМНЫХ ВОД

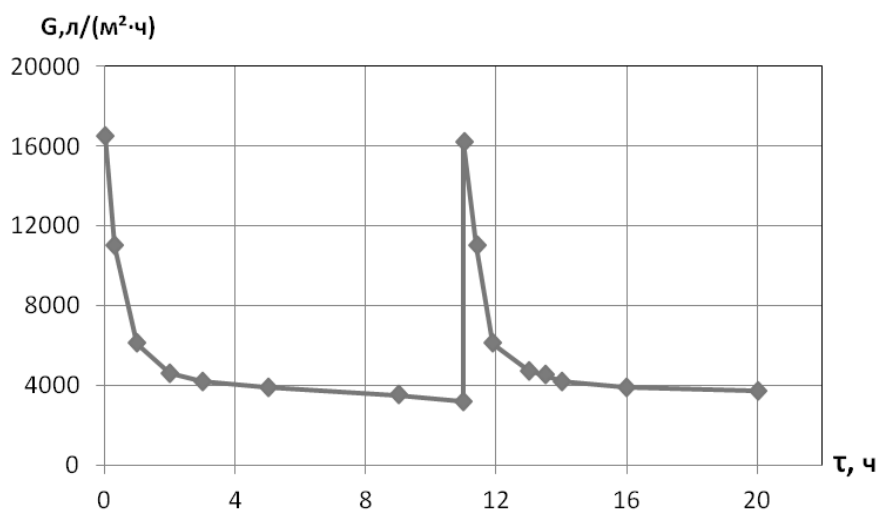


Рисунок 4 – Изменения проницаемости осажденной мембраны после регенерации ($C_{нач} = 10$ мг/л)

Проведенные эксперименты по регенерации осажденных мембран с помощью водной промывки в направлении, обратном фильтрованию, показали хорошие результаты, при этом эффективность и проницаемость восстанавливались полностью. Сущность регенерации заключается в удалении отработанного селективного слоя с последующим нанесением нового. На рисунке 4 представлена зависимость проницаемости при обезжелезивании ($C_n = 10$ мг/л) на осажденной мембране (бентонит/полиДАДМАХ) после проведения регенерации. Эффективность в каждом цикле изменялась в пределах 25–30 % в первый час процесса и возрастала до 60 % к концу фильтроцикла.

Таким образом, в результате проведенных исследований создана высокопроизводительная осажденная композитная мембрана на основе бентонита и полиДАДМАХ.

ВЫВОДЫ

1. Получена осажденная композитная мембрана с проницаемостью, более чем в 10 раз превышающая полимерные ультрафильтрационные мембраны, что позволяет создавать более компактные и эффективные водоочистные технологии.

2. Определены основные характеристики процесса очистки.

3. Предложен способ регенерации, заключающийся в промывке чистой водой в направлении обратном фильтрованию с последующим нанесением нового селективного слоя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дытнерский, Д. Ю. Обратный осмос и ультрафильтрация / Д. Ю. Дытнерский. – Москва : Химия, 1978. – 352 с.
2. Николадзе, Г. И. Улучшение качества подземных вод / Г. И. Николадзе. – Москва : Стройиздат, 1987. – 240 с.
3. Пат. № 2104760 RU, МПК⁶, B01D69/14, Способ изготовления фильтрующего элемента для глубокой очистки коллоидных систем от дисперсной фазы.
4. Чигаев, И. Г. Обезжелезивание природных подземных вод Алтайского края с применением мембранных методов : автореф. дис. ... канд. тех. наук : 25.00.27 защищена 02.04.2015 / Чигаев Илья Геннадьевич. – Барнаул, 2015. – 16 с.

Чигаев Илья Геннадьевич – к.т.н., старший преподаватель кафедры ХТуИЭ АлтГТУ им. И.И. Ползунова, 8-(3852)245519, htie@mail.ru.

Комарова Лариса Федоровна – д.т.н., профессор, зав. кафедры ХТуИЭ АлтГТУ им. И.И. Ползунова, 8-(3852)245519, htie@mail.ru.