

УДК 552.086;533.9;543.544-414

МОДИФИКАЦИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ СОРБЦИОННО-МЕМБРАННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД КОЖЕВЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ**Абдуллин И. Ш., Ибрагимов Р. Г., Зайцева О. В., Парошин В. В.**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», РФ, г. Казань

Методом растровой электронной микроскопии и рентгеновской микротомографии были исследованы морфология поверхности и пространственная структура сорбционно-мембранных материалов до и после воздействия высокочастотной емкостной плазмы (ВЧЕ-плазма) пониженного давления. Установлено, что модификация привела к увеличению пористости и сорбционной емкости объектов исследования.

Ключевые слова: сточные воды, кожевенная промышленность, модификация, сорбенты, мембраны, плазма

При выделке кож образуются сточные воды, состав которых определяется спецификой технологических процессов, осуществляемых в конкретном производстве. Сточные воды этих предприятий содержат большое количество трудноокисляемых органических веществ (жиры, красители, ПАВ), а также токсичные соединения трех и шестивалентного хрома в совокупности с минеральными и органическими кислотами. Ранее указывалась целесообразность смешения щелочных стоков от предприятий по переработке кожи с кислыми травильными растворами и хромосодержащими стоками названных производств [1].

Особую проблему представляет очистка от органических веществ стоков таннидного дубления. Последние при растительном дублении в кожевенном производстве загрязняются веществами фенольного происхождения – таннидами, которые представляют собой сложные, склонные к образованию ассоциатов, высокомолекулярные соединения, содержащие ароматические кольца. Эти загрязнения придают сточным водам темно-коричневую окраску, обуславливают высокое значение ХПК, затрудняют процессы биохимического окисления загрязнений, т.к. при концентрациях более 200 мг/л становятся токсичными для микроорганизмов активного ила [2].

Использование традиционных способов очистки сточных вод, предприятий кожевенной 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 до настоящего времени нет надежных и эффективных схем очистки сточных вод кожевенно-обувных заводов [2-4].

Для очистки сточных вод на предприятиях кожевенной промышленности используются различные методы, в частности: биологические, окислительные, мембранные, коагуляция, адсорбция. Однако каждый из этих способов имеет свои собственные ограничения. Так, например, для эффективной адсорбции органических веществ, в том числе красителей, требуется довольно длительное время. В свою очередь, при мембранной очистке воды со временем снижается степень задержания загрязняющих веществ, а также падает производительность из-за загрязнения поверхности и порового пространства мембраны. Таким образом, остается актуальным поиск новых подходов к проблеме очистки сточных вод легкой промышленности.

Для локальной очистки сточных вод на предприятиях легкой промышленности представляется перспективным использование компактных баромембранных аппаратов в сочетании с другими физико-химическими способами для обеспечения необходимой степени очистки при наименьших эксплуатационных затратах. В частности, проводятся исследования по совместному использованию адсорбции с нанофильтрацией или ультрафильтрацией.

Перспективным направлением развития мембранной науки и технологии является разработка новых полимерных композиционных мембран химически стойких к органическим растворителям, парафиновым и ароматическим углеводородам, обладающих термостойкостью и высокой степенью разделения.

Проблемой являются еще и недостаточные адсорбционные свойства сорбентов, которые достаточно активны в естественном состоянии, но большую часть из них целесообразно активировать химическим или термическим способом для увеличения и регулирования их пористой структуры, изменения химической природы поверхности. Различные способы модифицирования сорбционных материалов приводит к получению сорбентов, обладающих специфическими сорбционными свойствами к широкому спектру органических и неорганических веществ [5-9].

Традиционные методы модификации сорбентов и мембран имеют ряд недостатков: высокая трудоемкость процессов и их относительная небольшая эффективность.

Низкотемпературная плазма в настоящее время широко используется для решения не только разнообразных научных, но и конкретных производственных задач.

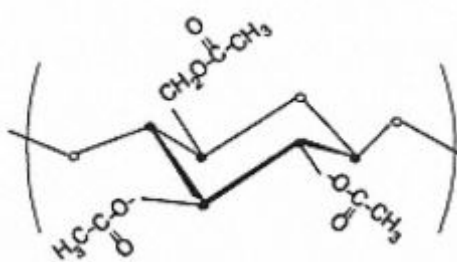
По сравнению с другими методами обработки материалов, плазменная технология имеет следующие преимущества: экологичность; обеспечение воспроизводимых результатов; автоматизация и интегрируемость в технологические линии; щадящее воздействие на композиционные мембраны из-за отсутствия значительной температурной нагрузки; отсутствие воздействия агрессивных химикатов на обрабатываемые материалы [10].

Постановка задания

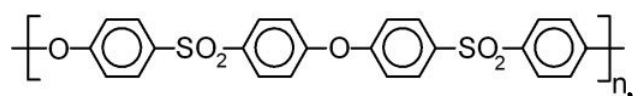
Целью работы является модификация полимерных мембран (ацетатцеллюлозные, полисульфоновые, полиэфирсульфоновые) и сорбентов (активированного угля, цеолита и ОДМ-2Ф) высокочастотной емкостной плазмой (ВЧЕ-плазма) пониженного давления для улучшения физико-механических и эксплуатационных свойств [11].

Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования были выбраны полимерные мембраны: ацетат целлюлозные мембраны фирмы Sartorius, структурная формула которых имеет вид:



полиэфирсульфоновые мембраны (ПЭС) с размером пор 100 кДа и 300 кДа, фирмы Sartorius, полиэфирсульфоновые мембраны пористостью 100 кДа фирмы Nadir, повторяющееся звено которых имеет вид:



а также сорбенты: химически активированный уголь (с крупными порами) Silcarbon CW20 и Silcarbon CW30, цеолит и ОДМ-2Ф (опоки дробленные модифицированные).

Модифікація матеріалів вироблялась на експериментальній установці [10]. Режимы, при которых проводилась модифікація сорбентов высокочастотной емкостной плазмой пониженного давления представлена в табл. 1.

Таблица 1

Режимы проведения модифікации ВЧЕ-плазмой пониженного давления

Режимы модифікации	Плазмообразующий газ-носитель	Соотношение	P, Па	I _a , А	U _a , кВ	t, мин	Q, г/сек
1	Аргон		26,6	0,8	7,5	15	0,04
2	Аргон-азот	70:30	26,6	0,8	7,5	15	0,04
3	Аргон-пропан-бутан	70:30	26,6	0,8	7,5	15	0,04

С помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ-100У) при увеличениях от 250 до 10000 крат были проанализированы особенности топографии (поверхности) и морфологии (микрорельефа) фрагментов сорбентов, обработанных ВЧЕ-плазмой пониженного давления. Так же для сорбентов была проведена методика определения суммарного нефтепоглощения сорбентов в статических условиях.

Для исследования пространственной структуры полимерных мембран использовался рентгеновский микротомограф SkyScan 1172, для исследования краевого угла смачиваемости была использована методика, описанная ниже.

Результаты исследований и их обсуждения

Исследование структуры поверхностного слоя образцов методами растровой электронной микроскопии показали, что под воздействием потока ВЧЕ-плазмы пониженного давления изменяется микрорельеф поверхности сорбентов (рис.1).

Активированный уголь (рис. 1, а): поверхность контрольного образца однородна, со складками и малым количеством пор (размерами до 10 мкм). При модифікации в плазме ВЧЕ разряда пониженного давления образца, обработанного в смеси аргон+пропан-бутан (рис. 1, б) наблюдается процесс разрыва поверхности на отдельные микроблоки, поры между которыми достигают 50 мкм. Они имеют существенные поверхностные изменения, которые повышают гидрофобные свойства активированного угля.

Цеолит (рис. 1, в): поверхность контрольного образца представлена плотной упаковкой из палочкообразных (брусковидных) частиц цеолита, со множеством пор между ними, достигающих 20-30 мкм. При модифікации в плазме ВЧЕ разряда

пониженного давления в аргоне + пропан-бутане (рис. 1, г): проявляются отчетливо отдельные бруски цеолита (клиноптилолита) и поры между частицами, достигающие 50-60 мкм, т.е. происходит «очищение» поверхности образца, проявляются морфологически новые фрагменты минерального состава породы, наблюдается сохранение внутренней структуры с некоторым увеличением пористости.

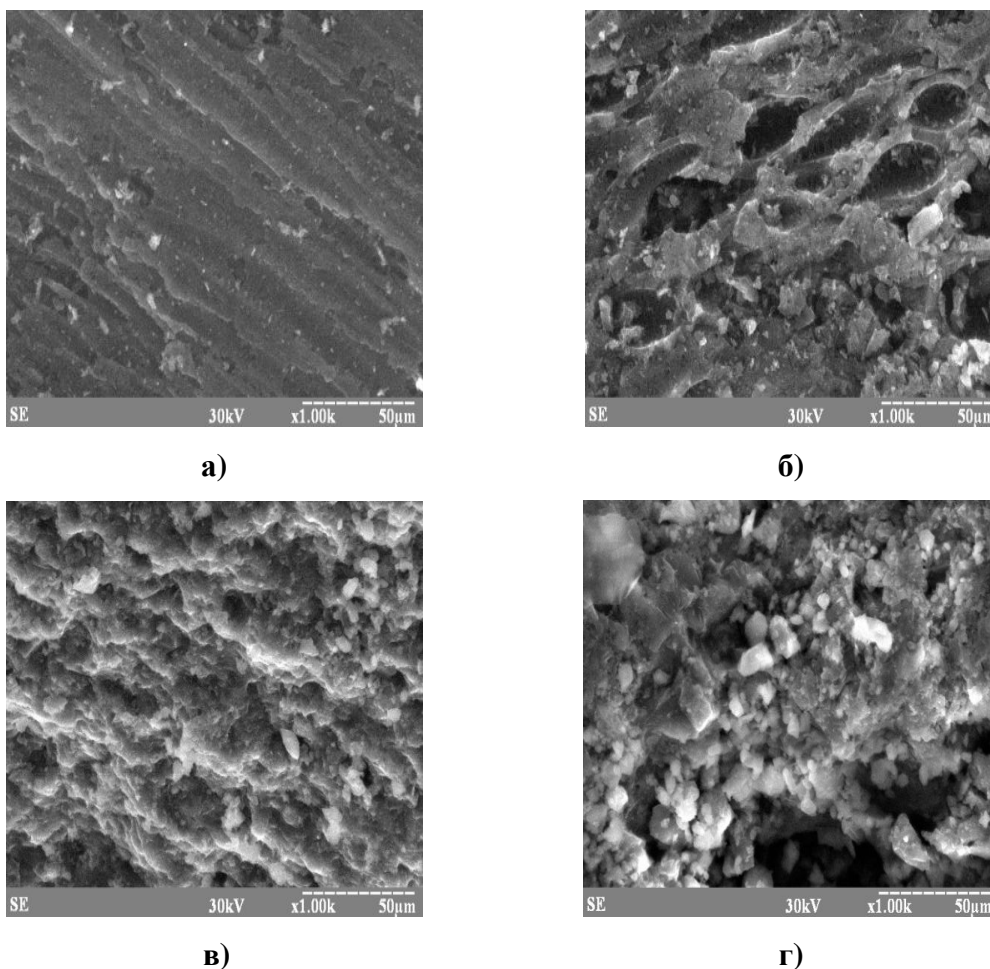


Рис. 1. Воздействие ВЧЕ-плазмы пониженного давления на сорбенты в режиме $I=0,8A$, $U=7,5$ кВ, $t=15$ мин, газ: аргон + пропан-бутан при увеличении 1000 крат:

- а) активированный уголь – контрольный образец;
- б) активированный уголь, обработанный в плазме;
- в) цеолит – контрольный образец;
- г) цеолит, обработанный в плазме.

Модификация ОДМ-2Ф ВЧЕ-плазмой пониженного давления проводилась в аналогичных режимах. Контрольный образец ОДМ-2Ф характеризуется крайне неравномерным распределением частиц (зерен), со множеством дефектных участков в форме каверн и углублений, достигающих размеров в десятки микрометров (мкм).

Средний размер зерен составляет 1-2 мкм. При модификации в плазме ВЧЕ разряда пониженного давления образца в газе аргон + пропан-бутан поверхность частично аморфизуется, проявляются воронкообразные углубления размерами до 10 мкм [12].

Полученные после плазменной обработки образцы сорбентов использовались для исследования сорбции нефти с водной поверхности.

В чашку Петри помещалось предварительно взвешенное круглое металлическое сито с диаметром немного меньше внутреннего диаметра чашки Петри и наливалось 80 мл воды. Затем на водную поверхность, для имитации нефтяного загрязнения, приливалось 1 мл Девонской нефти. Учитывая тот факт, что плотность последней меньше плотности воды и они нерастворимы, вся налитая нефть находилась над поверхностью водного слоя. Затем 0,5 г исследуемого активированного угля наносился сплошным слоем на поверхность нефтезагрязненной воды. Через 5 минут с помощью сита снимался исследуемый образец с поглощенной нефтью и водой и взвешивался на аналитических весах после стекания избыточного количества сорбата.

Таблица 2

Значения нефтеемкости для сорбентов в статических условиях

Сорбент	Время обработки, мин	Нефтеемкость, г/г	Нефтеемкость, %
Активированный уголь	–	1,982	100
	15	2,42	122,098
	30	2,708	136,62
	45	3,622	182,74
	60	2,878	145,2
ОДМ-2Ф	–	0,918	100
	15	1,068	116,33
	30	1,132	123,31
	45	1,167	127,12
	60	1,175	127,99
Цеолит	–	1,118	100
	15	1,234	110,37
	30	1,357	121,37
	45	1,386	123,97
	60	1,397	124,95

Нефтеемкость (статическая) определялась как отношение массы поглощенной нефти к массе сорбента:

$$a = m_{\text{нае}} / m_{\text{ида}},$$

где $m_{\text{погл}}$ – масса поглощенной нефти, г; $m_{\text{сорб}}$ – масса сорбента, г.

Определение нефтеемкости модифицированных сорбентов приведено в табл. 2.

Для исследования пространственной структуры и морфометрии полимерных мембран использовался рентгеновский микротомограф SkyScan 1172 (рис.2).

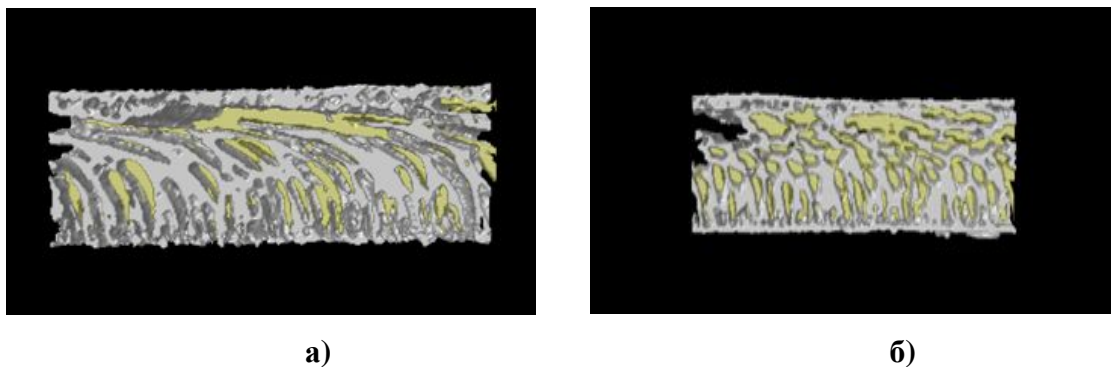


Рис. 2. Пространственная структура полисульфоновой мембраны, полученная на микротомографе SkyScan 1172 до обработки (а) и после обработки (б)

Исследование пространственной структуры полисульфоновой мембраны говорит об увеличении объема пор, подтверждающее, что при плазменной обработке происходит выравнивание свойств мембраны и раскрытие пор.

Полученные после плазменной обработки образцы мембран использовались для исследования краевого угла смачиваемости.

Смачиваемость образцов определяли экспресс-методом. Для этого в шприц набиралась вода с красителем. Образцы устанавливались на ровной поверхности, и потом на образец наносилась капля и измерялась скорость впитывания капли. Образцы прокапывались по всей длине на одинаковом расстоянии капли друг от друга для определения эффекта смачивания по длине.

Определение краевого угла смачивания проводился на приборе для измерения краевого угла DSA30 методом растекающейся капли. Он определялся как угол между касательной, проведенной к поверхности смачивающей жидкости, и смачиваемой поверхностью твердого тела.

Измерительную ячейку с образцом устанавливали на столик-держатель прибора, таким образом, чтобы образец находился на уровне видеокамеры.

С помощью закрепленного шприца наносят каплю жидкости (1 мм^3) на поверхность образца у самого ее края, обращенного в сторону объектива. Видеокамера

снимает изображение капли и передает ее на компьютер, далее программа производит расчет и анализ.

В результате обработки сорбентов ВЧЕ–плазмой пониженного давления получают материалы, с отличными от исходного минерала пористой структурой, характеризующиеся повышенными сорбционными свойствами по отношению к нефти. При выбранном режиме плазменной обработки активированный уголь повысил свою сорбционную емкость на 82 %, показав наилучший результат среди исследуемых сорбентов.

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.

Таким образом, в работе установлено, что применение высокочастотной емкостной плазмы пониженного давления для модификации полимерных мембран и сорбентов приведет к созданию материалов с улучшенными физико-механическими и эксплуатационными характеристиками.

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.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ласков Ю.М. Очистка сточных вод предприятий кожевенных и меховых промышленности [Текст] / Ю.М. Ласков, Т.Г. Федоровская, Г.Н. Жмаков. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1984. – 164 с.
2. Яковлев С.В. Очистка сточных вод легкой промышленности [Текст] / С.В. Яковлев, Ю.М. Ласков. М.: изд. Литературы по строительству, 1972. – 178 с.
3. Федоровская Т.Г. Предварительная очистка сточных вод кожевенных заводов [Текст] / Т.Г. Федоровская, И.Н. Чурбанова, И.Н. Кудряшова. – М.: Кожевенно-обувная промышленность, 1984. – №11. – С. 9-14.
4. Жмаков Г.Н. Об очистке сточных вод на меховых и кожевенных предприятиях [Текст] / Г.Н. Жмаков. – М.: Кожевенно-обувная промышленность, 1983 г. – № 7, С. 5-8.

5. Özdemir G. Adsorption and desorption behavior of copper ions on Na-montmorillonite: Effect of rhamnolipids and pH [Text] / G. Özdemir, S. Yapar, J. Hazard. Matter, 2009. – V. 166. – P. 1307-1313.
6. Xu H. Kinetic research on the sorption of aqueous lead by synthetic carbonate hydroxyapatite [Text] / H. Xu, L. Yang, P. Wang, Y. Liu. J. Environ. Manage, 2008. – V. 86. – P. 319-328.
7. Nadeem M. Sorption of cadmium from aqueous solution by surfactant-modified carbon adsorbents [Text] / M. Nadeem, M. Shabbir, M.A. Abdullah. Chem. Eng. J, 2009. – V. 148. – P. 365-370.
8. Di Natale F. Experimental and modelling analysis of As(V) ions adsorption on granular activated carbon [Text] / F. Di Natale, A. Erto, A. Lancia, D. Musmarra. Water. Res., 2008. – V. 42. – P. 2007-2016.
9. Azizian S. Adsorption of methyl violet on granular activated carbon: Equilibrium, kinetics and modeling [Text] / S. Azizian, M. Haerifar, H. Bashiri. Chem. Eng. J, 2009. – V. 146. – P. 36-41.
10. Абдуллин И.Ш. Очистка сточных вод предприятий текстильной промышленности на основе модифицированных композиционных мембран [Текст] / И.Ш. Абдуллин, Е.С. Нефедьев, Р.Г. Ибрагимов, В.В. Парошин, О.В. Зайцева. Вестник Казанского технологического университета, 2013. – № 3. – С. 22-27.
11. Абдуллин И.Ш. Регенерация модифицированных композиционных мембран ВЧЕ-плазмой пониженного давления [Текст] / И.Ш. Абдуллин, Е.С. Нефедьев, Р.Г. Ибрагимов, О.В. Зайцева, В.В. Парошин. Вестник Казанского технологического университета, 2013. – № 3. – С 35-40.
12. Абдуллин И.Ш. Микроскопическое исследование структуры сорбентов, модифицированных высокочастотной емкостной плазмой пониженного давления [Текст] / И.Ш. Абдуллин, Р.Г. Ибрагимов, О.В. Зайцева, В.В. Парошин. Вестник Казанского технологического университета, 2012. – № 24. – С. 34-37.

Абдуллін І. Ш., Ібрагімов Р. Г., Зайцева О. В., Парошін В.В.

Модифікація композиційних сорбційних-мембранних матеріалів для очищення стічних вод шкіряних підприємств

Методом растрової електронної мікроскопії та рентгенівської мікротомографії були досліджені морфологія поверхні і просторова структура сорбційно-мембранних матеріалів до і після впливу високочастотної ємнісної плазми (ВЧЄ-плазма) зниженого тиску. Встановлено, що модифікація призвела до збільшення пористості і сорбційної ємності об'єктів дослідження.

Ключові слова: стічні води, шкіряна промисловість, модифікація, сорбенти, мембрани, плазма

Abdullin I. S., Ibragimov R. G., Zaitseva O. V., Paroshin V. V.

Modification of compositive sorption-membrane materials for wastewater treatment tannery

By scanning electron microscopy and X-ray microtomography investigated the surface morphology and spatial structure of the sorption-membrane materials before and after exposure to high-frequency capacitive plasma (HFC-plasma), low blood pressure. Found that the modification has led to an increase in porosity and adsorption capacity research facilities.

Keywords: sewage, leather industry, modification, adsorbents, membranes, plasma