

Научная статья
05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий (технические науки)
УДК 66.067.1
doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2021.01.017

МЕТОДЫ УЛЬТРА- И НАНОФИЛЬТРАЦИИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Илья Геннадьевич Чигаев

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул, Россия
tlg12@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4203-2890>

Аннотация. Показана актуальность проблемы образования и сброса хромсодержащих сточных вод гальванических производств. Обоснована возможность организации процесса очистки сточных вод гальванических производств с применением мембранных методов. Показано, что при использовании обратного осмоса или нанофильтрации для удаления хрома из сточной воды ключевым моментом является ее предочистка от загрязнений, влияющих на основные характеристики мембран. Изучения процесса ультрафильтрации необходимо для определения эффективности ее использования для предочистки сточной воды перед нанофильтрацией. Получены зависимости эффективности и проницаемости для плоских и полволоконных ультрафильтрационных мембран из полисульфона, демонстрирующие целесообразность использования данной технологии для предочистки. Эффективность очистки для всех типов ультрафильтрационных мембран составила не менее 93 %. Установлено, что изменение проницаемости зависит от типа мембраны и не зависит от концентрации в изученном диапазоне. Приведены результаты исследований очистки модельных растворов и реальных сточных вод от хрома при различных концентрациях с применением нанофильтрационной плоской мембраны из полисульфона. Эффективность для всех случаев составила более 98 %. Доказана полнота и эффективность комбинированного использования ультрафильтрации и нанофильтрации для достижения высокой степени очистки и возможности организации замкнутого водооборотного цикла.

Ключевые слова: удаление нефтепродуктов, удаление хрома, сточные воды, ультрафильтрация, нанофильтрация, мембраны.

Для цитирования: Чигаев, И.Г. Методы ультра- и нанофильтрации для очистки хромсодержащих сточных вод гальванических производств // Ползуновский вестник. 2021. № 1. С. 125–130. doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2021.01.017.

Original article

ULTRA- AND NANOFILTRATION METHODS FOR CHROMIUM-CONTAINING WASTE WATER TREATMENT OF GALVANIC PRODUCTION

Ilya G. Chigaev

Polzunov Altai State Technical University, Barnaul, Russia,
tlg12@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4203-2890>

Abstract. The urgency of the problem of formation and discharge of chromium-containing

© Чигаев И.Г., 2021

wastewater of galvanic industries is shown. The possibility of organizing the process of treating wastewater of galvanic industries, using membrane methods, has been substantiated. It is shown that when using reverse osmosis or nanofiltration to remove chromium from waste water, the key point is its pre-treatment from impurities that affect the main characteristics of membranes. The study of the ultrafiltration process is necessary to determine the effectiveness of its use for pretreatment of waste water before nanofiltration. Dependences of efficiency and permeability for flat and hollow fiber ultrafiltration membranes made of polysulfone have been obtained, demonstrating the feasibility of using this technology for pretreatment. The cleaning efficiency for all types of ultrafiltration membranes was at least 93 %. It was found that the change in permeability depends on the type of membrane and does not depend on the concentration in the studied range. The results of studies of purification of model solutions and real wastewater from chromium at various concentrations using a nanofiltration flat polysulfone membrane are presented. The efficiency for all cases was more than 98 %. The completeness and efficiency of the combined use of ultrafiltration and nanofiltration has been proven to achieve a high degree of purification and the possibility of organizing a closed water circulation cycle.

Keywords: removal of oil products, removal of chromium, waste water, ultrafiltration, nanofiltration, membranes.

For citation: Chigaev, I.G. (2021). Ultra- and nanofiltration methods for chromium-containing waste water treatment of galvanic production. *Polzunovskiy vestnik*, 1, 125-130. (In Russ.). doi: 10.25712/ASTU.2072-8921.2021.01.017

Введение

Несмотря на большое разнообразие методов удаления загрязняющих веществ из природных и сточных вод, проблемы, связанные с их эффективной очисткой, не становятся менее актуальными. Мембранные методы (ММ), основанные на разделении компонентов раствора при прохождении его через мембрану, являются современными и наиболее эффективными. Для очистки природных и сточных вод широкое распространение получили баромембранные методы, основанные на создании разности давления по обе стороны мембраны. Большое разнообразие баромембранных установок для доочистки природных вод позволяет получить фильтрат высокого качества при относительно небольших капитальных и эксплуатационных затратах, чего нельзя сказать об использовании ММ в сфере очистки сточных вод [1–3].

Практическое использование мембранных методов для очистки сточных вод сдерживается рядом факторов к основным, из которых можно отнести: большое разнообразие состава сточных вод, не позволяющая создать универсальные рекомендации эффективного использования ММ; концентрации загрязняющих веществ, многократно превышающие ПДК, приводящие к быстрому снижению проницаемости и селективности мембран, а также производительности установки в целом, что снижает привлекательность использования ММ проектными организациями и инжиниринговыми компаниями для указанных целей.

Рациональное использование ММ для очистки сточных вод должно основываться на тщательном изучении их состава и выделении компонентов, негативно влияющих на основные характеристики мембран: проницаемость и селективность. Предварительная подготовка воды, в связи с этим является одним из наиболее важных этапов.

В качестве примера нарушения указанных принципов можно привести реализацию схемы очистки сточных вод гальванического цеха на одном из машиностроительных предприятий г. Барнаула. Исходная вода характеризовалась повышенным содержанием ионов хрома (до 107 мг/дм³) и нефтепродуктов (до 6 мг/дм³). Схема основывалась на предварительном удалении нефтепродуктов (НП) сорбционным фильтром (активированный уголь) с последующей очисткой соединений хрома на обратноосмотической мембране. При этом в линию концентрата дозировался сульфит натрия для перевода Cr(VI) в Cr(III) с периодическим отделением осадка на механическом патронном фильтре с размером пор до 20 мкм. К основным недостаткам схемы можно отнести: недостаточная степень очистки от НП, приводившая к быстрому снижению проницаемости мембраны и повышенному расходу реагентов для ее регенерации; невысокая эффективность реагентной очистки концентрата по причине нахождения части соединений хрома в виде трудно разрушающихся комплексов; необходимость непрерывного контроля содержания НП в фильтрате сорбционного фильтра и коррекции дозы реагента для отмывки мембраны. Указанные

МЕТОДЫ УЛЬТРА- И НАНОФИЛЬТРАЦИИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

недостатки приводили к превышению концентрации по соединениям хрома и НП в сбрасываемых сточных водах, значительным снижениям производительности установки по фильтрату, высоким эксплуатационным затратам и общей дискредитации мембранного метода.

Указанные недостатки можно решить заменой узла сорбционной очистки на ультрафильтрацию. Данная технология, также относящаяся к баромембранным методам, позволяет высокоэффективно удалять высокомолекулярные соединения, жиры и нефтепродукты, отрицательно влияющие на обратноосмотические и нанофильтрационные (НФ) мембраны.

Экспериментальная часть

Исследование селективности и проницаемости проводилось на лабораторной установке с использованием мембранных ячеек (рисунок 1) в тупиковом режиме фильтрации

и с рециркуляцией части концентрата в исходную емкость. Для работы были выбраны мембраны в виде диска диаметром 73 мм и полых волокон диаметром 2 мм (направление фильтрации – снаружи внутрь). Температура исходных растворов поддерживалась на значении 11,0 °С при колебаниях не более 0,5 °С, в связи с высокой чувствительностью проницаемости мембран при ее изменении.

С целью удаления нефтепродуктов исследовались плоские и полволоконные УФ мембраны из полисульфона. При разделении модельных растворов с концентрациями нефтепродуктов от 54 до 73 мг/л все мембраны показали высокую эффективность очистки (не менее 93 %), при достаточно продолжительном фильтроцикле (рисунок 2, а), который можно условно ограничить значением проницаемости в 100 л/(м²·ч). Зависимость эффективности характеризуется постоянным значением без ее изменения на всем протяжении эксперимента.



Рисунок 1 – Общий вид мембранных ячеек для исследования плоских мембран

Figure 1 – General view of membrane cells for the study of flat membranes

Начальная проницаемость для плоских и полволоконных мембран заметно не отличалась и находилась в пределах 220–250 л/(м²·ч), однако интенсивность ее снижения была различной, что удобно представить продолжительностью фильтроцикла. Для

плоской мембраны при исходных концентрациях от 63 до 71 мг/л фильтроцикл составил 104 минуты, для полволоконной – 40 минут, что объясняется более низкой скоростью потока над поверхностью мембраны, волокна которой собраны в пучок.

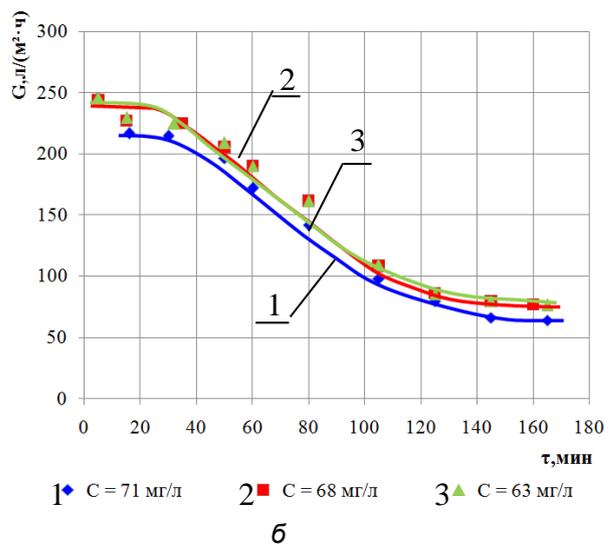
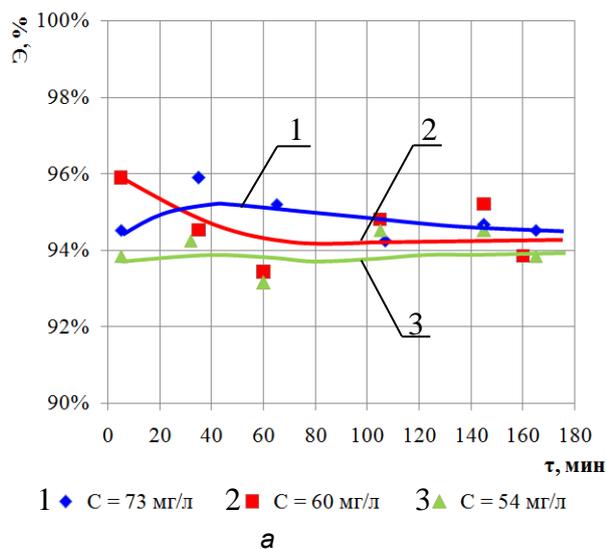


Рисунок 2 – Зависимости эффективности Э (а) и проницаемости G (б) плоской мембраны от времени фильтрации t при различных концентрациях нефтепродуктов

Figure 2 – Dependences of the efficiency E (a) and permeability G (b) of a flat membrane on the filtration time t at various concentrations of oil products

Удаление хрома из модельных растворов и сточных вод исследовалось на НФ мембранах из полисульфона в виде плоского диска диаметром 73 мм. Исходная вода из емкости с помощью вихревого насоса подавалась на мембранную ячейку. Давление над мембраной поддерживалось на постоянном значении 0,6 МПа, температура исходных растворов составляла 11,0 °С. Лабораторная установка работала в режиме рециркуляции,

при котором часть концентрата после мембранной ячейки возвращалась в исходную емкость. Результаты экспериментов с использованием модельных растворов показаны на рисунке 3, аналогичные значения эффективности были получены при очистке реальной сточной воды с концентрацией хрома 95 мг/л, предварительно очищенной на УФ мембране.

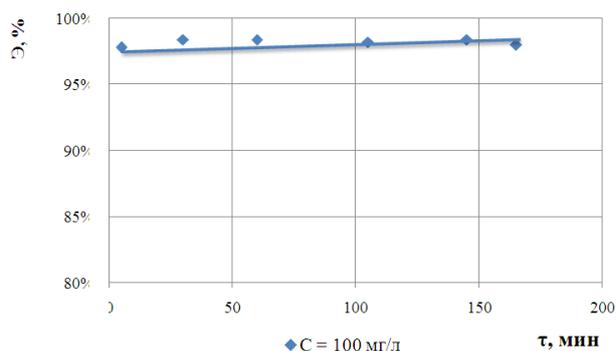
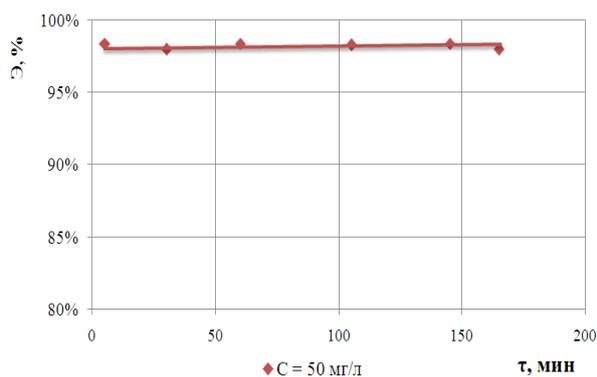


Рисунок 3 – Зависимости эффективности Э плоской мембраны от времени фильтрации t при различных концентрациях хрома

Figure 3 – Dependences of the efficiency E of a flat membrane on the filtration time t at various chromium concentrations

Обсуждение результатов

Использование УФ мембран для очистки сточных вод от нефтепродуктов позволяет

получить фильтрат с эффективностью не ниже 93 %, что обеспечит возможность эффективного применения НФ мембран.

Исследования показали, что эффектив-

МЕТОДЫ УЛЬТРА- И НАНОФИЛЬТРАЦИИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ХРОМСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

ность очистки от соединений хрома наблюдалась не менее 98 %, при исходной концентрации хрома от 15 до 102 мг/л. Снижение проницаемости не превышало 3 % от первоначального значения на протяжении 120 часов непрерывной работы мембраны.

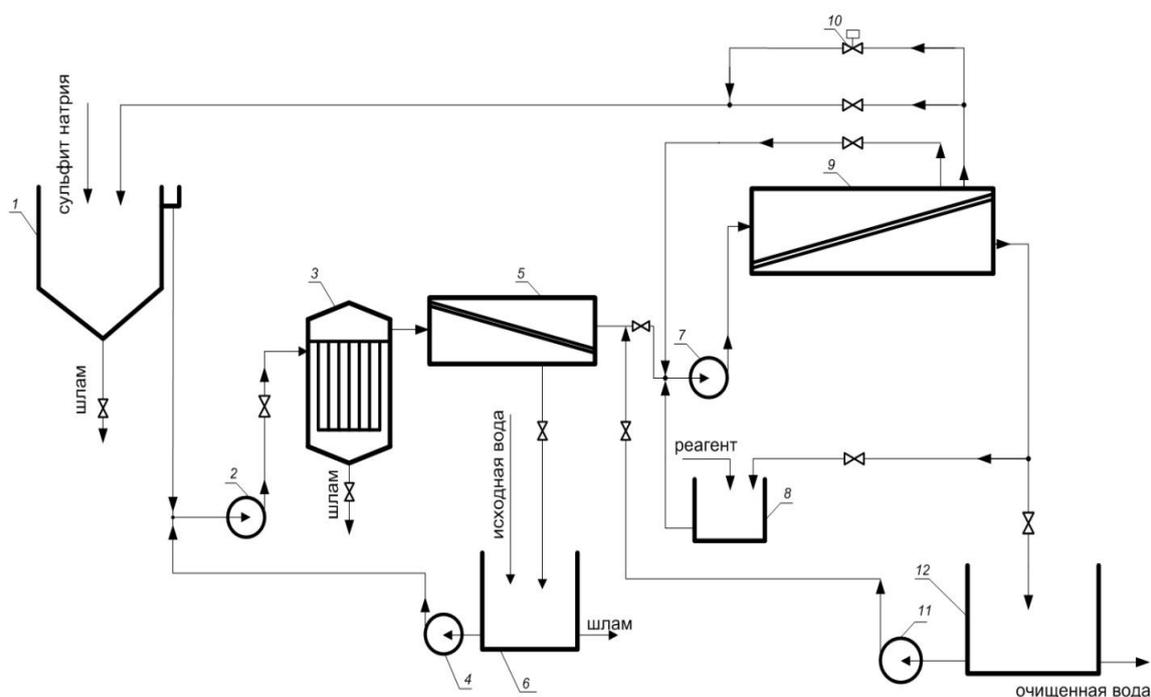
Хромат-ион в сточных водах при pH выше 3 находится в шести валентной форме, зачастую в соединении с кислородом образуя соединение $(Cr_2O_7)^{2-}$. Данная форма хрома позволяет удалить его с высокой эффективностью при использовании НФ мембран, характеризующиеся более высокой проницаемостью и меньшими рабочими давлениями по сравнению с ОО мембранами.

Заключение

На основании проведенной работы была разработана технологическая схема очистки

сточных вод, содержащих соединения хрома и нефтепродукты (рисунок 4). Исходная вода подается на УФ модуль с полуволоконными мембранами через патронный или дисковый фильтр для очистки от нефтепродуктов, ВМС и жиров. После предварительной очистки вода направляется в НФ модуль для основной очистки от соединений хрома, при этом, для оптимальной работы установки, часть концентрата возвращается перед НФ мембраной. Остальная часть концентрата направляется в отстойник с попутным дозированием сульфита натрия.

Особенностью данной схемы является отсутствие больших объемов регенерационных вод и концентрата, а снижение концентрации хрома в циркулирующем растворе обеспечивается реагентным осаждением.



1 – отстойник; 2, 4, 7, 11 – насос; 3 – фильтр патронный механический;
5 – УФ мембранный модуль; 6 – емкость для исходной воды; 8 – реагентная емкость;
9 – НФ мембранный модуль; 10 – клапан сбросной (гидропромывка);
12 – емкость для очищенной воды

Рисунок 4 – Схема очистки сточных вод

1 – sump; 2, 4, 7, 11 – pump; 3 – mechanical cartridge filter; 5 – UV membrane module;
6 – container for source water; 8 – reagent container; 9 – NF membrane module;
10 – relief valve (hydraulic flushing); 12 – container for purified water

Figure 4 – Scheme of wastewater treatment

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Москвичева Е.В., Москвичева А.В., Игнаткина Д.О., Сидякин П.А., Щитов Д.В., Кузьмина Т.А. Исследование взаимосвязи между физико-химическими свойствами промышленных сточных вод и методами их очистки // *Современные проблемы науки и образования*. – 2014. – № 6. – С. 98.
2. Волчек К.А., Каграманов Г.Г., Фарносова Е.Н. Комбинированные мембранные процессы очистки и переработки воды // *Химическая промышленность сегодня*. – 2010. – № 7. – С. 43–50.
3. Baker R.W. *Membrane Technology and Applications*. – Wiley (2004). – 552 p.
4. Hamzah, N., Nagarajah, M., Leo, C.P. Membrane distillation of saline and oily water using nearly superhydrophobic PVDF membrane incorporated with SiO₂ nanoparticles // *Water Science and Technology*. – 2018. – 78 (12). – С. 2532–2541.
5. Odey E.A., Wang K., Li Z., Etokidem E.U., Jin Z. Optimization of the enhanced membrane coagulation reactor for sewage concentration efficiency and energy recovery // *Environmental Technology (United Kingdom)*. – 2018. – 39 (24). – с. 3149–3158.
6. Sun F., Zhang N., Li F., Song L., Liang S. Dynamic analysis of self-forming dynamic membrane (SFDM) filtration in submerged anaerobic bioreactor: Performance, characteristic and mechanism // *Biore-source Technology*. – 2018. – 270. – С. 383–390.
7. Фазуллин Д.Д., Мачтакова А.И., Маврин Г.В., Шайхиев И.Г. Доочистка гальванических сточных вод ионообменной мембраной из ацетата целлюлозы с поверхностным слоем из полианилина // *Вестник Технологического университета*. – 2016. – Т. 19. – № 14. – С. 172–174.
8. Доможиллов В.Ю. Мембраны и мембранная очистка сточных вод // *Научное обозрение*. – 2017. – № 11. – С. 44–47.

Информация об авторах

И. Г. Чигаев – кандидат технических наук, доцент кафедры «Химическая техника и инженерная экология» Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова.

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare that there is no conflict of interest.*

Статья поступила в редакцию 29.01.2021; одобрена после рецензирования 19.02.2021; принята к публикации 01.03.2021.

The article was received by the editorial board on 29 Jan 21; approved after reviewing on 19 Feb 21; accepted for publication on 01 Mar 21.

REFERENCES

1. Moskvicheva, E.V., Moskvicheva, A.V., Ignatkina, D.O., Sidyakin, P.A., Shchitov, D.V., & Kuzmina, T.A. (2014). Study of the relationship between the physical and chemical properties of industrial wastewater and methods of their treatment. *Modern problems of science and education*, (6), P. 98. (In Russ.).
2. Volchek, K.A., Kagramanov, G.G., Farnosova, E.N. (2010). Combined membrane processes for water purification and processing. *Chemical industry today*, (7), 43–50. (In Russ.).
3. Baker, R.W. (2004). *Membrane Technology and Applications*. Wiley.
4. Hamzah, N., Nagarajah, M. & Leo, C.P. (2018). Membrane distillation of saline and oily water using nearly superhydrophobic PVDF membrane incorporated with SiO₂ nanoparticles. *Water Science and Technology*, 78 (12), 2532–2541.
5. Odey, E.A., Wang, K., Li Z., Etokidem, E.U. & Jin, Z. (2018). Optimization of the enhanced membrane coagulation reactor for sewage concentration efficiency and energy recovery. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 39 (24), 3149–3158.
6. Sun, F., Zhang, N., Li, F., Song, L. & Liang, S. (2018). Dynamic analysis of self-forming dynamic membrane (SFDM) filtration in submerged anaerobic bioreactor: Performance, characteristic, and mechanism. *Biore-source Technology*, (270), 383–390.
7. Fazullin, D.D., Machtakova, A.I., Mavrin, G.V. & Shaikhiev, I.G. (2016). Posttreatment of galvanic wastewater with an ion-exchange membrane made of cellulose acetate with a surface layer of polyaniline. *Vestnik of the Technological University*, 19(14), 172–174. (In Russ.).
8. Domozhilov, V.Yu. (2017). Membranes and membrane wastewater treatment. *Scientific Review*, (11), 44–47. (In Russ.).

Information about the authors

I. G. Chigaev – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemical Engineering and Engineering Ecology, Polzunov Altai State Technical University.