



УДК 544.725.2:628.31:628.472.3

© 2011

М. М. Балакіна

## Регенерація поліамідних мембран у процесі очищення дренажних вод полігона твердих побутових відходів

(Представлено академіком НАН України В. В. Гончаруком)

*Досліджено ефективність фосфатних розчинів із вмістом аніоноактивних, катіоноактивних, неіоногенних поверхнево-активних речовин й ізопропілового спирту для регенерації поліамідних мембран від забруднень, які утворюються при очищенні дренажних вод полігонів твердих побутових відходів. Показано, що наявність у розчинах аніонної поверхнево-активної речовини аліфатичної будови та спирту дозволяє відновити робочі характеристики мембрани практично до вихідного рівня.*

На сьогодні переважна маса міських твердих побутових відходів (ТПВ) депонується на полігонах (звалищах). У процесі складування відбувається ущільнення та віджимання вологи, що первісно містилась або з'явилась у результаті інфільтрації крізь шари відходів, атмосферних опадів, і утворюються так звані дренажні води (фільтрат). Дренажні води звалищ ТПВ — концентрований багатокомпонентний розчин, хімічна природа складових якого надзвичайно різноманітна [1]. Для запобігання поширення з ґрунтовими водами цілого ряду вкрай небезпечних речовин, які містять зазначені води, вони повинні піддаватись організованому відводу та очищенню. Серед багатьох методів, придатних для очищення дренажних вод звалищ ТПВ, наразі найширше використовується зворотний осмос [2, 3].

Проте дренажні води полігонів депонування ТПВ, зокрема полігона № 5 м. Києва, містять завислі органічні та неорганічні речовини, мікроорганізми, поверхнево-активні та макромолекулярні сполуки, а також найрізноманітніші іони, серед яких у значній кількості присутні іони кальцію та магнію [4]. Останні за рахунок підвищення межі розчинності їх сполук ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) під час мембранного фільтрування утворюють осади. Макромолекулярні сполуки і поверхнево-активні речовини здатні за рахунок адсорбції формувати мономолекулярні блокуючі шари. Накопичення всіх цих речовин на мембранній поверхні призводить до її засмічення — це явище в науковій літературі має назву “fouling” [5]. У такому випадку, на відміну від процесів концентраційної поляризації та гелеутворення, коли

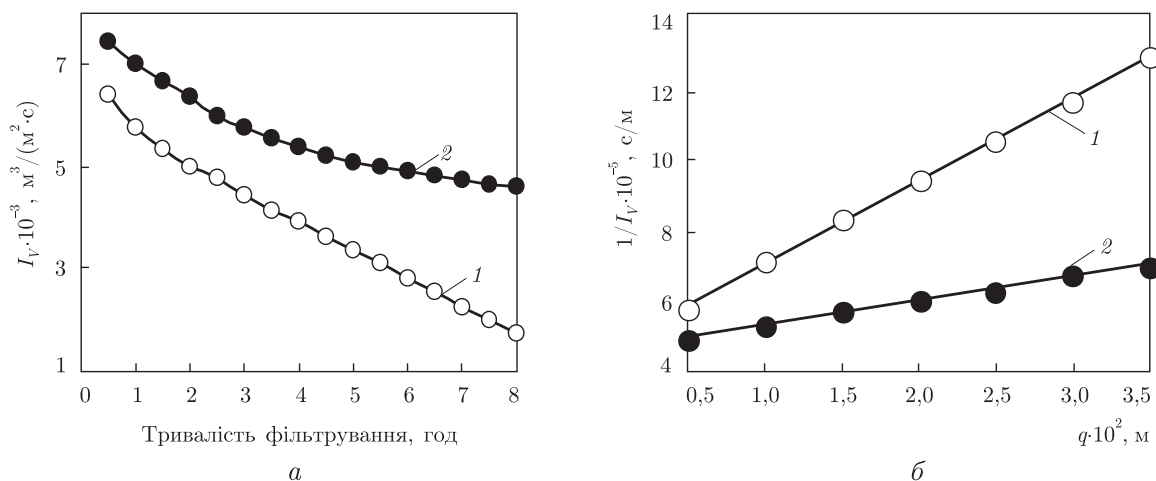


Рис. 1. Залежність питомої продуктивності поліамідної мембрани від тривалості фільтрування вихідної дренажної води (1) і дренажної води після домембранного очищення (2) (а); ті самі дані в координатах рівняння фільтрування з утворенням осаду на поверхні мембрани (б)

через деякий час встановлюється стаціонарне значення продуктивності мембрани, відбувається її зниження [6]. Так, при очищенні дренажної води полігона № 5 фільтруванням через поліамідну зворотноосмотичну мембрану спостерігалось саме таке явище (рис. 1, а, крива 1). Обробка зазначених даних з використанням теорії конвективного фільтрування [7] показала, що процес відбувається згідно з рівнянням, що відповідає випадку фільтрування з утворенням осаду на поверхні мембрани:

$$\frac{1}{I_V} = \frac{1}{I_0} + \frac{kq}{2},$$

де  $I_V$  і  $I_0$  — значення об'ємного потоку в проміжок часу  $\tau$  та на початку процесу;  $q$  — об'єм фільтрату, що пройшов крізь одиницю площі мембрани за проміжок часу  $\tau$ , і  $k$  — константа фільтрування (рис. 1, б, крива 1).

Одним із способів боротьби з осадоутворенням під час мембранного фільтрування є домембранне очищення вихідної води, проте на практиці повністю видалити забрудники вдається далеко не завжди. Наприклад, у наведеному випадку, як показали розрахунки констант  $k$ , попереднє очищення сприяло значному уповільненню (у чотири рази) відкладень забрудників на мембрані, але не ліквідувало його (рис. 1, а, крива 2; рис. 1, б, крива 2), тобто питома продуктивність мембрани з часом все одно падатиме, хоч і повільніше.

Прийнято вважати, що коли продуктивність мембрани знижується на 10–15%, слід проводити її регенерацію, оскільки при більшому зниженні характеристики мембрани необоротно змінюються, а іноді навіть повністю втрачаються [8]. Регенерація мембран є невід'ємним елементом при здійсненні будь-якого мембранного процесу. В кінцевому підсумку, її ефективність визначає термін служби мембран, і, таким чином, її економічність проведення процесу.

Ефективним методом регенерації мембран є хімічне очищення, яке зводиться до періодичного заповнення міжмембранних каналів хімічними реагентами, які розчиняють відкладення, що утворилися.

Метою даної роботи була розробка регенеруючого розчину для поліамідних зворотно-осмотичних мембран від забруднень, які відкладаються на їх поверхні в процесі очищення дренажних вод полігонів твердих побутових відходів.

На сьогодні добір складу регенеруючих розчинів в основному залишається емпіричним завдяки тому, що більшість чинників, які діють у реальних процесах утворення і руйнування осадів, дуже важко врахувати внаслідок складних взаємозв'язків між ними в нерівноважних умовах перебігу процесів на поверхні пористих мембран. Проте ефективність хімічної регенерації однозначно визначається хімічним складом і природою забрудників, а також природою матеріалу мембрани та стійкістю мембрани по відношенню до обраних реагентів, а також адсорбційних властивостей забрудників і самої мембрани [6].

Для очищення мембран від осадів, що містять солі лужноземельних металів, оксиди та гідроксиди металів, діоксид кремнію та силікати, знаходять практичне використання фосфати лужних металів [9]. Ці сполуки виконують роль пептизуючих і дефлокулюючих реагентів у мийних засобах; крім того, вони сприяють пом'якшенню води та вилученню накипу [10]. Для посилення ефекту додають металкомплексуючі агенти, зокрема натрієву сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти (трилон Б) [9]; крім комплексоутворення, останній проявляє пептизуючу та мийну дію [10]. Якщо вода, що піддається очищенню, містить значну кількість органічних речовин, процес проводять при рН  $\sim 9$  [9]. Враховуючи, що використана нами поліамідна мембрана здатна зберігати свої робочі характеристики в інтервалі значень рН 3–10, останню вимогу можна вважати прийнятною.

Для визначення регенеруючої дії розчину, що містить двозаміщений фосфат натрію та трилон Б при значенні рН 9, мембрану, питома продуктивність ( $I_V$ ) і роздільна здатність за іонами  $\text{Ca}^{2+}$  ( $R$ ) якої на початку фільтрування дренажної води крізь неї становили відповідно  $\sim 0,0075 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$  і 97%, після зниження продуктивності до  $0,0025 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$  і  $R$  до 57,9% піддали обробці в зворотноосмотичній комірці регенеруючим розчином протягом 1 год. Після такої обробки мембрану промили дистильованою водою і визначили її продуктивність і роздільну здатність за іонами  $\text{Ca}^{2+}$ ; ці показники дорівнювали відповідно  $0,0029 \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$  і 58,6%, тобто одержаний результат не може вважатися задовільним.

Як відомо, поверхнево-активні речовини (ПАР) сприяють змочуванню поверхні, що очищується, внаслідок чого частинки забрудників переходять до об'єму розчину. При цьому відбувається також стабілізація частинок, яка запобігає їх взаємному злипанню та повторному осадженню на мембранну поверхню. Для покращення регенеруючої дії фосфатного розчину були використані аніонні поверхнево-активні речовини з аліфатичним і ароматичним вуглецевим ланцюгом, а також катіоноактивна та неіоногенна ПАР (табл. 1). При цьому

Таблиця 1. Характеристики поверхнево-активних речовин, використаних у регенеруючих розчинах

ПАР	Хімічний склад	ККМ, г/дм <sup>3</sup>
Додецилсульфат натрію	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$	2,073
Сульфонол	Натрій алкілбензолсульфонати на основі гасу	1,88
Етоній	$\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ , де $n = 12-18$ {1,2-[ <i>N,N</i> -біс(диметил)- <i>N,N'</i> -біс(децилаце-тат)]-етилдіамоній дихлорид} $\text{C}_{30}\text{H}_{62}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_2$	1,87
ОП-10	Моноалкілфеніловий ефір поліетилен-гліколю на основі полімердистилату $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m$ , де $n = 8-10$ , $m = 10-12$	0,15

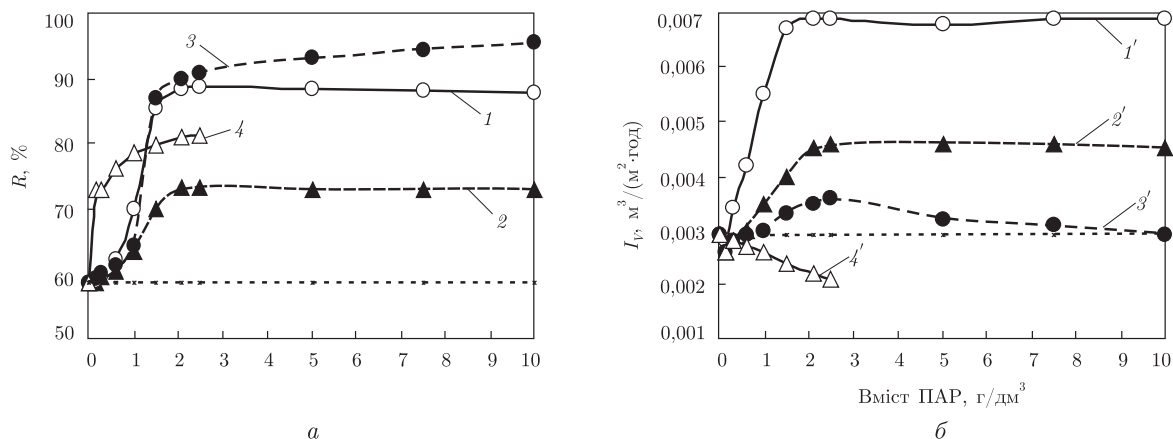


Рис. 2. Залежність затримувальної здатності (1–4) (а) і питомої продуктивності (1'–4') (б) поліамідної мембрани від кількості введеного до регенеруючого розчину ПАР: 1, 1' — NaДДС; 2, 2' — сульфенол; 3, 3' — етоній; 4, 4' — ОП-10. Пунктирними лініями позначені величини  $R$  (а) і  $I_V$  (б) мембрани, відмитої регенеруючим розчином, який не містить ПАР

ПАР вводили до розчинів у кількості, що дорівнює критичній концентрації міцелотворення (ККМ), а також нижче та вище від неї, з метою виявлення впливу міцелотворення на регенеруючі властивості розчинів.

При збільшенні кількості додецилсульфату натрію (NaДДС) в регенеруючому розчині спостерігалось значне покращення як  $I_V$ , так і  $R$  мембрани при вмісті ПАР, що приблизно дорівнював його ККМ (рис. 2, криві 1, 1'). При цьому питома продуктивність мембрани відновилася на 63%, роздільна здатність — на 30,8%. Очевидно, при концентрації в розчині NaДДС > ККМ відбувається солюбілізація забруднень — мимовільний перехід до розчину нерозчинних або малорозчинних речовин під дією ПАР.

Регенеруюча дія розчину із вмістом сульфенолу мала аналогічний характер — відбувалося покращення мембранних характеристик в області ККМ (рис. 2, криві 2, 2'). Проте ефект відновлення виявився значно нижчим —  $I_V$  зросло лише на 45,7,  $R$  — на 20,0%. Пояснити такі відмінності можна наявністю ароматичного ядра в молекулі сульфенолу, що створює стеричні перешкоди підходу його молекул до частинок забруднень.

Роздільна здатність за іонами  $\text{Ca}^{2+}$  мембрани при використанні як добавки етонію також значною мірою відновлювалася. При цьому значний ефект теж спостерігався при  $\sim$ ККМ зазначеної ПАР, а ефект навіть перевищував той, що забезпечував NaДДС, і становив 36,3%, надалі посилюючись (рис. 2, крива 3). Проте, на відміну від дії аніоноактивних ПАР, у даному випадку спостерігалась інша картина щодо питомої продуктивності мембрани — спочатку, до  $\sim$ ККМ етонію,  $I_V$ , хоч і не набагато, всього на 28,6%, збільшилась, але надалі знов знизилася практично до вихідного значення (рис. 2, крива 3'). Очевидно, таке явище зумовлене будовою та станом мембранної поверхні, яку належить регенерувати, й органічної складової забруднення.

Як було показано, основну кількість обмежено летких органічних сполук дренажної води полігона № 5 м. Києва становлять меланоїдини молекулярної маси від 100000 до 1000 [11].

Меланоїдини — продукти складної окиснювально-відновлювальної взаємодії аміносполук, які мають вільні амініні групи, із речовинами, що містять вільні карбонільні групи або глікозидні гідроксили. Макромолекули меланоїдинів мають спиртові та фенольні гід-

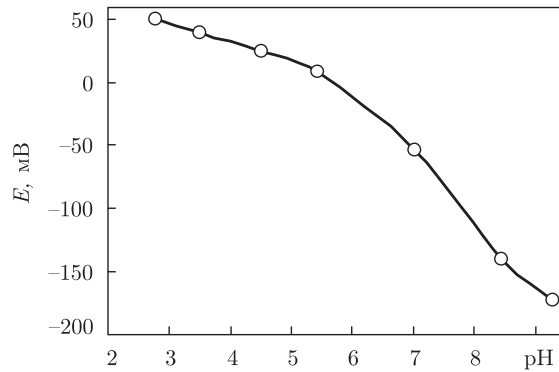


Рис. 3. Залежність потенціалу течії поліамідної мембрани від рН у розчині КСl концентрацією 0,02 моль/дм<sup>3</sup> при  $P = 1,5$  МПа, 299,5 К і числі  $Re = 7100$

роксильні, карбонільні та карбоксильні групи. Вони майже не дисоційовані, і більша їх частина знаходиться в розчинах у вигляді молекул і, частково, міцел. При  $pH > 3$  меланоїдіни присутні в розчинах у вигляді поліаніонів за рахунок іонізації карбоксильних груп і пригнічення такої аміних груп [12]. Таким чином, покращення очищення мембранної поверхні в присутності катіонної ПАР порівняно з дією аніонної може бути пояснене різноманітністю заряду забрудника та ПАР, причому ефект посилюється при концентраціях ПАР  $>$  ККМ дією солюбілізації. Але надалі вступає в дію протилежний процес. Вивчення потенціалу течії використаної мембрани показує, що вище ізоелектричної точки, що дорівнює  $\sim 5,72$  мВ, мембранна поверхня заряджена негативно (рис. 3). Маючи позитивний заряд, катіонна ПАР легко адсорбується на негативно зарядженій мембрані, перешкоджаючи потоку очищуваної води. Як результат, покращується затримувальна здатність мембрани та одночасно погіршується її пропускна здатність (рис. 2, криві 3, 3').

При введенні в ренеруючий розчин неіоногенної ПАР спостерігалось зростання затримувальної здатності мембрани й одночасне зниження її питомої продуктивності навіть порівняно із забрудненою мембраною (рис. 2, криві 4, 4'). Одержаний результат підтверджують дані [13] відносно набрякання поліамідних мембран у розчинах, які містять неіоногенні ПАР.

Було встановлено, що кращій дії регенераційних розчинів сприяє введення до їх складу органічних розчинників, зокрема нижчих спиртів [6, 9], при цьому вміст спирту іноді може перевищувати 50% [9]. Щодо збереженості мембрани в цих умовах, то по відношенню до розчинників поліаміди вважають стійкими полімерами [14].

Добавка до регенеруючого розчину, що містить НаДДС, ізопропілового спирту (ІПС) забезпечила повернення робочих характеристик мембрани при його вмісті, що дорівнював  $\sim 12\%$ , майже до вихідного рівня (рис. 4, криві 1, 1'). При вмісті сульфону як  $R$ , так і  $I_V$ , також покращувались, але вихідних значень не досягали (рис. 4, криві 2, 2'), що може бути пов'язане зі стеричними утрудненнями підходу молекул ПАР. Внаслідок обробки мембрани регенеруючими розчинами, що містили етоній і ІПС, збільшувалася питома продуктивність мембрани і погіршувалась її роздільна здатність порівняно з розчинами без ІПС (рис. 4, криві 3, 3'). Очевидно, цьому сприяло підвищення гідрофільності мембрани, що характерно для спиртів [6].

Проведені дослідження дозволили розробити технологічний регламент з освоєння виробництва розчинів для регенерації поліамідних мембран від забруднень, притаманних їм при

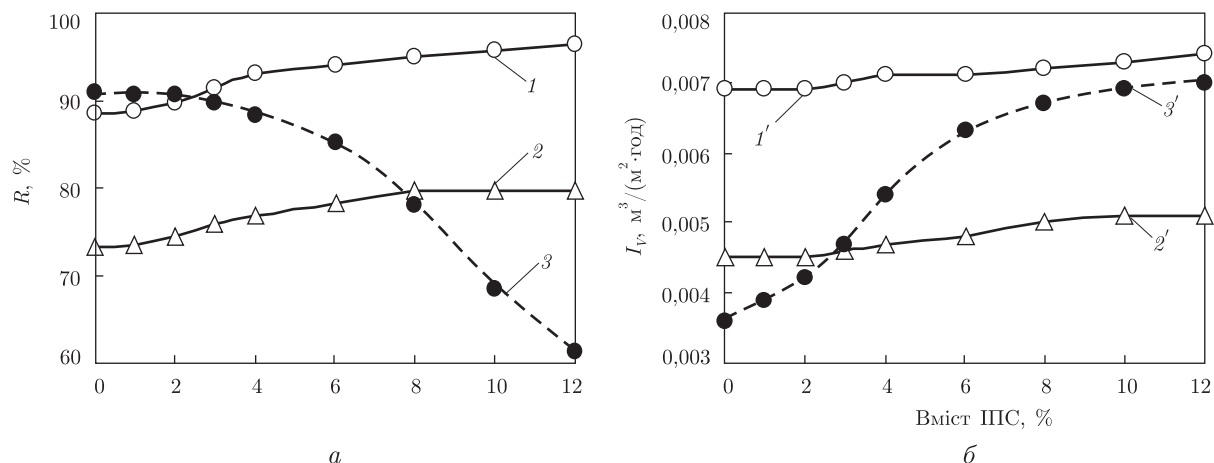


Рис. 4. Залежність затримувальної здатності (1–3) (а) і питомої продуктивності (1'–4') (б) поліамідної мембрани від кількості ППС, введеного до регенеруючого розчину з добавкою Na ДДС (1, 1'), сульфону (2, 2') і етонію (3, 3')

очищенні дренажних вод звалищ твердих побутових відходів, і провести успішні випробування розроблених розчинів в умовах полігона ТПВ № 5 Києва.

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 // *Экологія довкілля та безпека життєдіяльності*. – 2008. – № 4. – С. 69–73.
3. Ведяшкин А. С., Ахмедова Н. Р. Опыт защиты поверхностных грунтовых вод от загрязнений // *Изв. Калининград. ГТУ*. – 2009. – № 15. – С. 65–68.
4. 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.
5. Mathiasson E., Sivik B. Concentration polarization and fouling // *Desalination*. – 1980. – **35**, No 1/3. – P. 59–103.
6. Свитцов А. А. Введение в мембранную технологию. – Москва: ДеЛи принт, 2007. – 208 с.
7. Жужиков В. А. Фильтрация: Теория и практика разделения суспензий. – Москва: Химия, 1980. – 400 с.
8. Карелин Ф. Н. Обессоливание воды обратным осмосом. – Москва: Стройиздат, 1988. – 208 с.
9. Кавицкая А. А. Регенерация обратноосмотических мембран // *Химия и технология воды*. – 1990. – **12**, № 10. – С. 875–887.
10. Абрамзон А. А., Бочаров В. В., Гаевой Г. М. и др. Поверхностно-активные вещества: Справочник – Ленинград: Химия, 1979. – 376 с.
11. Гончарук В. В., Балакіна 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.
12. Сапронов А. Р., Колчева Р. А. Красящие вещества и их влияние на качество сахара. – Москва: Пищевая пром-сть, 1975. – 347 с.
13. Larson R. E., Cadotte J. E., Petersen R. J. The FT – 30 seawater reverse osmosis membrane-elements test results // *Desalination*. – 1981. – **38**, No 1/3. – P. 473–483.
14. Хувинк Р., Ставерман А. Химия и технология полимеров. – Москва; Ленинград: Химия, 1966. – 1124 с.

M. M. Balakina

**The regeneration of polyamide membranes in purification of landfill leachate**

*The efficiency of phosphate solutions containing anionic, cation-active, and non-ionic surfactants and isopropyl alcohol for the regeneration of polyamide membranes from a pollution generated during the purification of landfill leachate is investigated. It is shown that the presence of anionic aliphatic surfactants and alcohol in solutions can restore membrane performances practically to the baseline.*