

По объему потребления природной воды и сбросу сточных вод одно из ведущих мест на текстильных предприятиях занимают красильные и отделочные цеха. Удельный расход природной воды и, соответственно, сточных вод в них составляет примерно от 70-400 м³ на тонну продукции [1,2]. Установлено, что в сточных водах красильно-отделочных цехов присутствуют более 50 видов органических и минеральных соединений [3]. В зависимости от размеров частиц, содержащихся в воде, загрязнения подразделяются на три вида (табл. 1).

Таблица 1 - Классификация загрязнений сточных вод текстильной промышленности

Размер частиц	Форма загрязнения	Состав загрязнения	Воздействие на окружающую среду
Менее 10-8 м	истинные растворы	Cu^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Be^{2+} , CrO_4^{2-} , ClO^- , NO_3^- и др.	Превышение ПДК и как результат – высокая токсичность
10-8-10-5 м	коллоидные растворы	красители, синтетические ПАВ, детергенты	Изменение органолептических свойств воды, токсичность более 10-5 м
грубодисперсные примеси	Волокнистые отходы, каолин, продукты разрушения пектиновых веществ, минеральные масла		Изменение органолептических свойств воды

В зависимости от класса красителя, вида окрашиваемого материала и прочих параметров в сточные воды переходит 5-50% исходного количества красителя [4]. Предельно допустимые концентрации красителей в воде относительно низки и составляют от 0,1 – 0,0025 мг/л [5]. В связи с этим во многих странах мира проводятся исследования по усовершенствованию действующих и разработке новых методов обработки сточных вод. В работе [6] исследованы факторы влияния на три мембранных процесса, таких как микрофильтрация, ультрафильтрация и нанофильтрация, используемые для обработки сточных вод текстильного производства. Установлено, что мембранные процессы приводят к снижению более на 90% цветности, мутности и взвешенных частиц, а также к снижению ХПК. Кроме того, найдено, что образование осадка происходит уже на начальной стадии фильтрации, но в период процессов микрофильтрации, ультрафильтрации его количество невелико, в то время, как течение процесса нанофильтрации его количество прогрессивно увеличивается. Авторы [7] проанализировали различные способы очистки сточных вод предприятий шелковой и трикотажной промышленности, в том числе флотация, флотация в сочетании с окислением и адсорбцией, биологическая очистка, электродиализ, ультрафильтрация. Предпочтение отдается применению сорбционно-мембранным материалам. В статье [8] представлены экспериментальные исследования на установке ультрафильтрации с мембран из полисульфона. Достигнута высокая степень очистки сточных вод от красок и органических загрязнений. Разработана система [9] для локальной очистки сточных вод от красителей, включающая установку мембранного разделения, накопительную емкость, трубопроводы для сбора сточной воды и раздачи очищенной. Производственные испытания локальной системы очистки сточных вод показали, что ее использование

снижает расход технологической воды на промывку ткани на 60%, что обуславливает экономию тепловой энергии порядка 1,5 Гкал/час и уменьшение объема сточных вод на 45%. В работе [10] произведено сравнительное сопоставление методов осветления сточных вод, содержащих красители, используемые для смешанных текстильных материалов из полиэфирного и льняного волокон, Предложены схемы установок, позволяющих корректно моделировать технологию очистки. Для очистки сточных вод особый интерес вызывают мембранные методы разделения - обратный осмос, ультрафильтрация и микрофильтрация, позволяющие одновременно очищать жидкости или воду от солей, органических веществ, коллоидов и взвесей. Анализ многочисленных литературных источников позволил выявить несколько классов вредных факторов и множество методов, способных обезвреживать эти классы. Список некоторых выявленных классов вредных факторов, их идентификаторы и группы методов обезвреживания даны в таблице 2.

Тип загрязняющих веществ	Группа загрязнений	Методы очистки сточных вод
Грубодисперсные эмульгированные частицы	Капельные загрязнения, органические вещества, не смешивающиеся с водой	Фильтрация
Гравитационная сепарация, флотация, электрофлотация	Коллоидные растворы	Размер частиц от 0,1 до 10 мкм электрофлотация, микрофильтрация
Ионы тяжелых металлов концентрации Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Fe , Cd^{2+} 0,5-5 мг/л	Ультрафильтрация, ионный обмен	Хром (III) концентрация 5-100 мг/л Осаждения+фильтрация
Хром (III) концентрация 0,5-5 мг/л	Ионный обмен, ультрафильтрация	Сульфаты концентрация $\text{SO}_4^{2-} > 2000$ мг/л реагентный+отстаивание+фильтрация
Сульфаты концентрация $\text{SO}_4^{2-} > 2000$ мг/л	Нанофильтрация, обратный осмос	Хлориды > 300 мг/л Обратный осмос, электродиализ.
Общее солесодержание	Нанофильтрация, обратный осмос, электродиализ, вакуумное испарение	ПАВ Анионные, катионные, неионогенные
ПАВ	Ультрафильтрация, нанофильтрация, озонирование.	

Актуальной проблемой является разработка локальных систем очистки сточных вод и регенерации технологических жидкостей предприятий промышленности, в которых сочетаются традиционные и баромембранные процессы. Такие схемы обеспечивают не только охрану окружающей среды от отходов предприятий, но и рациональное использование природных ресурсов - возврат в производство очищенной воды и извлечение из отходов ценных компонентов, что позволяет успешно решать проблемы охраны окружающей среды на тех предприятиях, для которых ранее не могли найти способа очистки сточных вод. Несмотря на применение современных технологий водосбережения, объем производственных сточных вод текстильных предприятий может достигать 1000 м³/сутки. Сточные воды поступают с различных технологических операций и имеют сложный состав. Основными загрязняющими веществами являются органические красители [11].

Технологическая схема очистки сточных вод от красителей линии окраски текстильных изделий состоит из комбинирования методов электрофлотации, ультрафильтрации, нанофильтрации под вакуумом, обратного осмоса и обезвоживания флотоконцентрата на фильтр-прессе (рис. 1) [12].

Рис. 1 - Технологическая схема очистки сточных вод от красителей

Оборудование для очистки сточных вод от красителей: Е1-Е5 – накопительные емкости; Н1-Н4 – насосы; Д1-Д3 – емкости приготовления растворов реагентов; НД1-НД4 – дозирующие насосы; Р1 – реактор; ЭФ – электрофлотатор; ИПТ – источник питания электрофлотатора; УФ – установка ультрафильтрации; НФ (Н5) – установка нанофильтрации под вакуумом; ОО – установки обратного осмоса ФП – фильтр-пресс рамный, Сж. В. – подача сжатого воздуха. Широкое использование мембранных методов в самых различных сферах деятельности человека совершенно не означает, что все проблемы исследования мембран и мембранных методов уже решены. Из многочисленных требований к мембранам целесообразно выделить несколько общих, характерных для всех типов мембран. Важнейшими из них являются высокая разделяющая способность, высокая удельная производительность, устойчивость по отношению к компонентам разделяемой смеси и используемым вспомогательным компонентам, стабильность свойств во времени, селективность, низкая стоимость, а также специальные требования [13].

Приоритетным и 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. Для очистки сточных вод используются следующие обратноосмотические мембраны: ацетатцеллюлозные, смесь триацетата целлюлозы с ацетатом целлюлозы, мембраны из ароматического полиамида, полисульфонамида и тонкопленочные композитные мембраны. Основные исходные требования, предъявляемые к мембранам следующие: свободная проницаемость для воды, высокая селективность, работоспособность при высоких давлениях, стойкость в широком диапазоне рН и температуры, устойчивость к воздействию химических веществ, в том числе окислителей (таких, как свободный хлор), биологическая стойкость к бактериям, низкая адгезия поверхностного слоя к осаждаемым веществам. Мембраны из ацетата целлюлозы подвержены гидролизу и могут использоваться только в ограниченном диапазоне рН (самые низкие значения рН от 3 до 5, а самые высокие рН от 6 до 8, в зависимости от производителя). При температуре выше 35°С они начинают разрушаться, а также они уязвимы для атак бактерий. Они имеют высокую проницаемость для воды, но плохо задерживают загрязнения с низким молекулярным весом [14]. Впоследствии были разработаны мембраны из триацетата целлюлозы с улучшенными характеристиками селективности по соли, сниженной чувствительностью к рН,

высокой температуре и микробным атакам. Тем не менее, мембраны из триацетата целлюлозы имеют более низкую водопроницаемость, чем мембраны из ацетата целлюлозы. Чтобы получить желаемые характеристики обеих мембран, были разработаны смеси триацетата целлюлозы и ацетата целлюлозы [15]. Мембраны из ароматического полиамида (ароматические полиамидные мембраны) с полый конфигурацией волокна были впервые разработаны компанией Дюпон. Как и целлюлозные мембраны, они имеют асимметричную структуру с тонкой (от 0,1 до 1,0 мкм), плотной пленкой и пористой подложкой. Данные мембраны, в отличие от целлюлозных, имеют лучшую биологическую стойкость и менее восприимчивы к воздействию гидролиза. Они могут работать даже выше диапазона pH от 4 до 11, но постоянное использование на краях этого диапазона может привести к началу необратимого разрушения мембраны [16]. Оболочка этих мембран может выдерживать более высокие температуры, чем у целлюлозных. Однако, как и целлюлозные, они уплотняются при высоких давлениях и температурах. У них лучше селективность по NaCl и органическим веществам [17]. Авторами [18] разработано несколько типов тонкопленочных композитных мембран, в том числе ароматических полиамидных, алкил-арил полимочевинных/полиамидных и полифуран-циануратных. Пористая подложка, как правило, сделана из полисульфона. Однако полиамидные тонкопленочные мембраны, как и полиамидные асимметричные мембраны, очень чувствительны к воздействиям окислителей (например к свободному хлору) и быстро разрушаются под их воздействием. При эксплуатации систем с тонкопленочными композитными мембранами необходимо уделять особое внимание техническому обслуживанию: ступеням предварительной очистки воды и в частности, углеродному картриджу предварительной (подготовительной) фильтрации, который присутствует для удаления свободного хлора (и другой окислительной органики) для предотвращения повреждения и преждевременного разрушения тонкопленочных композитных мембран. Хотя устойчивость этих мембран к свободному хлору была улучшена за счет модификации полимеров и разработки методики их обработки, воздействия оксидантов должны быть сведены к минимуму. Основным недостатком полиамидных мембран является то, что они подвержены разрушению под воздействием окислителей, таких как свободный хлор. Таким образом, обратноосмотические мембраны имеют следующие недостатки: низкая селективность органическим соединениям, низкая химическая стойкость, усадка, невысокая производительность (вследствие повышенной избирательности мембраны), неустойчивость к воздействию высоких температур. Целью работы является модификация композиционных полимерных мембран высокочастотной емкостной плазмой пониженного давления. Традиционные методы модификации полимерных мембран имеют ряд недостатков: высокая трудоемкость процессов и их относительная небольшая

эффективность [19]. По сравнению с другими методами обработки поверхности высокочастотная емкостная плазменная технология имеет следующие преимущества [20,21]: - экологичность, т.к. вредные вещества не используются для обработки и не образуются в виде побочных продуктов; - обеспечение воспроизводимых результатов благодаря использованию программируемого регулятора процесса; - автоматизация и интегрируемость в технологические линии; - щадящее воздействие на композиционные мембраны из-за отсутствия значительной температурной нагрузки; - отсутствие воздействия агрессивных химикатов на обрабатываемые материалы. Воздействие высокочастотной емкостной (ВЧЕ) плазмы пониженного давления на полимерные мембраны является комплексным: происходит одновременно обработка внешней поверхности мембраны и внутренней поверхности пор и капилляров. В результате обработки устанавливается более равномерное распределение элементарных зарядов, происходит перераспределение механических напряжений в системе. Все это приводит к выравниванию свойств материалов в разных направлениях и перераспределению пор и капилляров, изменяются как размеры пор, так и соотношение между отдельными группами.

Целенаправленное изменение поверхностных и структурных свойств полимерных мембран в результате обработки их низкотемпературной плазмой позволит управлять технологическими параметрами мембранных процессов [22-23]. Экспериментальные результаты по модификации физико-механических свойств полимерных мембран различных типов (полисульфоновые, полиэфирсульфоновые, ацетатцеллюлозные), а также различной конструкции (плоские, трубчатые) были получены на ВЧЕ-плазменной установке [24]. В качестве плазмообразующего газа применялся чистый аргон, либо смесь аргона с воздухом, азотом, пропаном и бутаном. Модифицированные мембраны помещались в камеру на специальных подставках. Время обработки мембран плазмой изменялось в диапазоне от 1 до 15 мин. Расход плазмообразующего газа через разрядную камеру был равен $G=0.04$ г/с, давление $P=26,6$ Па, напряжение изменялось от 1,5 до 7,5 кВ. Плазменная модификация композиционных полимерных мембран проявлялась в изменении ее показателя смачиваемости, различной для разных плазмообразующих газов, мощности разряда и времени обработки, связанной с изменением структуры поверхностного слоя. На электронном микроскопе были получены снимки изменения структуры поверхности мембран (рис. 2). а б Рис. 2 - Снимок поверхности фторопластовой мембраны на электронном микроскопе до обработки (а) и после обработки (б) ВЧЕ-плазмой пониженного давления Для исследования пространственной структуры и морфометрии образцов полимерных мембран использовался рентгеновский микротомограф SkyScan 1172 (рис. 3). а б Рис. 3 - Пространственная структура полисульфоновой мембраны, полученная на микротомографе SkyScan 1172 до обработки (а) и после обработки (б) ВЧЕ-

плазмой пониженного давления Таким образом, при плазменной обработке фторопластовой мембраны происходит переход от длиноволокнистой структуры к зернисто-ячеистой микронных размеров, т.е. происходит раскрытие пор. Исследование пространственной структуры полисульфоновой мембраны говорит об увеличении объема пор, что тоже подтверждает, что при плазменной обработке происходит выравнивание свойств мембраны и происходит раскрытие пор. 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 [24]. Широкое применение трубчатых мембран в установках ультрафильтрации и обратного осмоса в самых различных схемах очистки сточных вод совершенно не означает, что все проблемы в их технологии изготовления уже решены. Приоритетным направлением развития модернизации производства полимерных мембран является разработка новых трубчатых ультрафильтров химически стойких к органическим растворителям, парафиновым и ароматическим углеводородам, обладающих термостойкостью и высокой степенью разделения [25]. Существуют определенные недостатки современных трубчатых ультрафильтров. Адгезионная прочность каркаса и полимерной мембраны, расположенной внутри недостаточна для проведения эффективного мембранного разделения. Во время эксплуатации при определенных технологических условиях мембрана отслаивается от каркаса и происходит разрушение ультрафильтра. Повышенная усадка дренажного каркаса и низкая механическая прочность усложняют технологию изготовления качественного трубчатого ультрафильтра. В работе предлагается усовершенствование технологии изготовления трубчатых ультрафильтров БТУ-0,5/2 за счет применения высокочастотной емкостной плазмы пониженного давления, как на стадии изготовления дренажного каркаса, так и при обработке готового изделия - трубчатого ультрафильтра. Для решения поставленной задачи была создана экспериментальная установка для обработки трубчатого ультрафильтра ВЧЕ-плазмой пониженного давления, которая была запатентована (Патент на изобретение № 2474094 от 27.01.2013). Общим эффектом для всех баромембранных процессов является концентрационная поляризация [26-28], специфичность которой при ультрафильтрации обусловлена сравнительно низкими коэффициентами диффузии макромолекул [29]. Для достижения высокой эффективности мембранного разделения необходимо обеспечить интенсивный отвод концентрата от их поверхности, что достигается рециркуляцией исходного раствора вдоль поверхности мембраны или же интенсивным перемешиванием раствора с помощью специальных приспособлений [30]. В соответствии с поставленной задачей была разработана испытательная установка по определению производительности и селективности

мембранных процессов в трубчатых ультрафильтрах (рис. 4). Рис. 4 - Схема испытательной установки Установка (рис. 4) состоит из центробежного насоса с электродвигателем (2) , узла подготовки жидкости (1), включающего в себя резервуар с циркуляционной системой подачи, трубопроводную обвязку с регулирующими вентилями (3), дифманометра (5), ротаметра (4), манометра (6), ультрафильтра (7), накопителя жидкости (8). В качестве турбулизаторов применяли спиральные пружинные вставки. Они имеют относительно низкую стоимость, легко монтируются в мембранном элементе. Экспериментально была определена оптимальная геометрия турбулизатора (диаметр проволоки, витков и расстояния между ними), используемого для интенсификации процесса мембранного разделения. Эти пружинные вставки увеличивают интенсивность турбулентности потока, вызывают закрутку или вторичные течения, что способствует увеличению массообмена при соответствующем росте гидравлического сопротивления. Производительность мембраны при использовании турбулизаторов увеличивается в 3-4 раза. Во время эксперимента определяли расход пермеата на пяти участках рабочего ультрафильтра объемным методом и концентрацию его с помощью спектрометра Specord M-40. Применение турбулизатора привело к равномерной проницаемости и одинаковой селективности по длине трубчатого ультрафильтра, что интенсифицировало мембранное разделение модельной жидкости - растворов карбоксилметилцеллюлозы. Таким образом, в работе установлено, что применение в технологии изготовления трубчатого ультрафильтра БТУ-0,5/2 обработки ВЧЕ-плазмой пониженного давления дренажного каркаса и самого трубчатого ультрафильтра БТУ-0,5/2 приведет к созданию конкурентоспособного изделия с улучшенными физико-механическими и эксплуатационными характеристиками. Целенаправленное изменение поверхностных и структурных свойств композиционных полимерных мембран в результате обработки их ВЧЕ-плазмой пониженного давления дает возможность управлять технологическими параметрами (производительностью и селективностью) мембранных процессов. Разработан процесс получения новых композиционных полимерных мембран модификацией высокочастотной емкостной плазмой пониженного давления, применяемых для очистки сточных вод текстильных предприятий.