

## Модельные эксперименты по коагуляционно-мембранной доочистке сложных стоков

*Аспирант Д.Д. Колосова;  
студент А.А. Маслак;*

*к.б.н., доцент Н.Н. Ролле;*

*д. физ.-мат.н., профессор Л.М. Молодкина,*

*ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный политехнический университет»*

**Ключевые слова:** мембранная фильтрация; коагуляция; доочистка сложных стоков; редокс-потенциал, модельные системы

Сточные воды нефтеперерабатывающей, нефтехимической и химической промышленности характеризуются сложным и переменным составом, токсичностью, преимущественным содержанием растворенных, а не взвешенных загрязнений. Технологии очистки подобных стоков, как правило, включают ряд этапов, позволяющих последовательно удалять органические и минеральные примеси, находящиеся в грубодисперсном, коллоидном, молекулярно- и ионно-растворенном состоянии [1–5].

На кафедре «Гражданское строительство и прикладная экология» («ГСиПЭ») инженерно-строительного института СПбГПУ была разработана технология очистки нефтесодержащих токсичных жидких отходов из карт полигонов их захоронения. Была создана компактная установка, включающая четыре модуля: выделения нефтяной фракции тонкослойным отстаиванием с предварительной аэрацией, флотационной очистки воды с применением коагуляции, мембранной фильтрации на трековых мембранах и окисления [6].

Трековые мембраны (ядерные фильтры), широко используемые в аналитических целях [7] (в том числе для проверки бактериальной загрязненности воды [8–14], для разделения компонентов крови [15–18], в очистке питьевых вод [19, 20]), в последние годы находят применение в очистке природных вод – рек, каналов, озер, грунтовых и дождевых вод, морской воды [21–25]. Также появились отдельные сообщения о применении трековых мембран для очистки сточных вод [26–29].

Как показано в работах А.В. Десятова с соавторами [23, 24], для мембранной очистки вод с высокой мутностью и цветностью (в том числе на трековых мембранах) эффективность существенно повышается при совмещении процессов коагуляции и микрофильтрации.

В разработанной на кафедре «ГСиПЭ» технологии стадии мембранной фильтрации на трековых мембранах также предшествует коагуляция, совмещенная с флотацией. Однако при отработке технологии на отдельных партиях воды из прудов-отстойников или карт полигона захоронения токсичных нефтесодержащих отходов наблюдалось резкое падение производительности процесса фильтрации. Кроме того, в отдельных случаях отмечалось помутнение фильтратов в результате образования агрегатов из высокодисперсных примесей, прошедших через поры мембраны. Нами было сделано предположение о недостаточной эффективности процесса электролитной коагуляции, предшествующей мембранной фильтрации, и проанализированы возможные причины. Как известно [30], процесс электролитной коагуляции складывается из:

- стадии гидролиза, сопровождающейся образованием наночастиц гидроксокомплексов металла;
- стадии коагуляции образовавшихся наночастиц с появлением цепочечных агрегатов, а также их гетерокоагуляции с частицами взвешенных примесей;
- адсорбции растворенных (органических) примесей на образующихся агрегатах;
- стадии образования хлопьев;
- стадии осаждения этих хлопьев (или фильтрации, или флотации при их организации).

На протекание названных стадий влияют значения рН среды (различные для разных коагулянтов), концентрация коагулянта, температура, вязкость среды, ионная сила в целом и концентрация отдельных катионов и анионов, окислительно-восстановительный (редокс) потенциал среды [30, 31].

Согласно диаграммам Пурбе [31], отражающим равновесие в водных системах металлов, ионов и гидроксидов этих металлов в зависимости от рН и редокс-потенциала, каждая форма существует в определенной области, которая также определяется ионной силой раствора. В работе [32] показано, что в отрицательной области редокс-потенциала эффективность коагуляционной очистки сточных вод хлоридом железа значительно ниже, чем в положительной области.

В работе [33], выполненной на кафедре «ГСИПЭ» при отработке технологии очистки нефтесодержащих токсичных жидких отходов из карт и прудов-отстойников полигона их захоронения, было определено, что исходные воды могут иметь как отрицательные (–100...–300 мВ), так и положительные (+100...+300 мВ) значения редокс-потенциала. На реальной пробе воды с отрицательным редокс-потенциалом было показано, что после процесса мембранной фильтрации, следующего за стадией коагуляции, в фильтрате может происходить коагуляция растворенных и высокодисперсных примесей с образованием агрегатов размером до 800 нм. В то же время предварительное доведение редокс-потенциала до положительных значений не давало подобного эффекта – фильтрат содержал примеси размером не выше 50–100 нм и характеризовался гораздо меньшей оптической плотностью.

На основании представленных и литературных данных была поставлена цель исследования – на модельных системах получить подтверждение сделанных нами предположений.

Первые две задачи, решению которых посвящена данная работа, состоят в следующем:

- показать на модельной системе возможность агрегации высокодисперсных примесей в фильтрате при работе со сравнительно устойчивой дисперсной системой;
- на примере одного из применяемых коагулянтов показать влияние редокс-состояния модельной системы на эффективность процесса коагуляции.

В дальнейшем предполагается продолжение исследований на более сложных модельных системах с учетом вариации концентраций основных составляющих в реальных системах.

### **Объекты и методы исследования**

Объектами исследования служили модельные системы двух типов:

1) водная дисперсия полистирольного латекса, изначальный размер частиц в которой составлял 80 нм, но в результате длительного хранения система агрегировала, средний размер агрегатов приближался к 200 нм, при этом система проявляла агрегативную устойчивость (с фактором устойчивости<sup>1</sup> свыше  $10^5$ ); подобная система может быть чувствительной к внешнему воздействию и в результате этого агрегировать либо дезагрегировать;

2) водные дисперсии разной степени сложности, близкие по рН, ионной силе, редокс-потенциалу и другим показателям к реальным токсичным нефтесодержащим стокам.

Модельные системы второго типа готовили на основе 0,05 М фосфатного буферного раствора. Заданную ионную силу создавали добавлением хлорида натрия (до 0,5 моль/л). В качестве модельных органических примесей использовали красители: метиловый оранжевый ( $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ ) и бромфеноловый синий ( $C_{19}H_{10}Br_4O_5S$ ). Содержание нефтепродуктов моделировали путем введения бензина – нефтяного растворителя Нефрас С2-8-/120 (0,005 объемных процентов). Отрицательные значения редокс-потенциала (–100...–300 мВ) обеспечивали введением раствора бисульфида натрия (с концентрацией 50 мг/л). Доведение редокс-потенциала модельных растворов от отрицательных до положительных значений проводили путем добавления раствора пероксида водорода (с концентрацией 1 г/л).

<sup>1</sup> Фактор устойчивости, или коэффициент замедления коагуляции, показывает, во сколько раз уменьшается скорость коагуляции по сравнению с быстрой коагуляцией (при которой все столкновения частиц эффективны, т. е. заканчиваются образованием агрегатов).

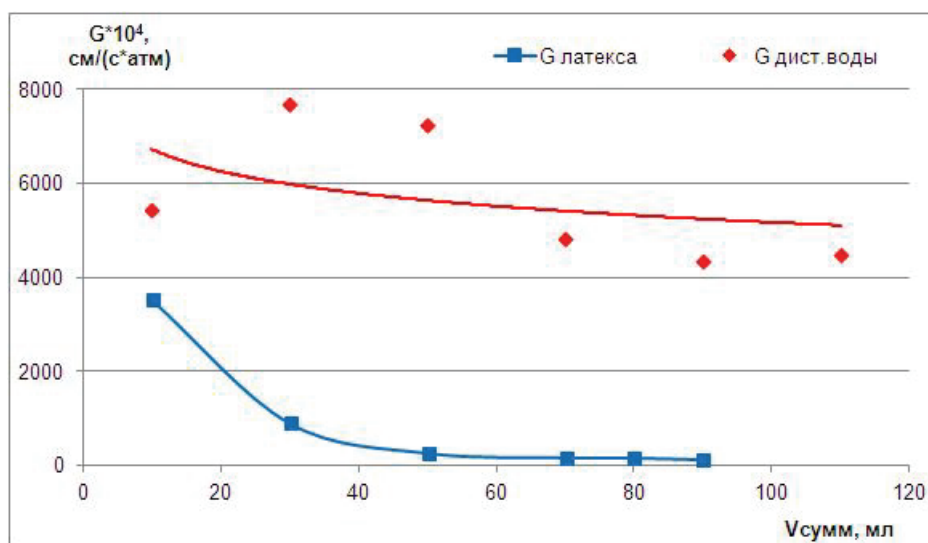
В качестве коагулянта применяли водный раствор оксихлорида алюминия торговой марки «Аква-Аурат» (Аква-Аурат™10 с массовой долей  $Al_2O_3(10\pm 0,6)\%$ ).

Распределение по размерам взвешенных и коллоидных частиц определяли при помощи анализатора Zetatrac (Microtrac, США, пределы измеряемых размеров 0,8–6500 нм). Спектры светорассеяния и светопоглощения в ближней ультрафиолетовой и видимой областях получали на спектрофотометре СФ-56 (ЗАО «ОКБ Спектр», Россия) и на фотоэлектроколориметре КФК-3-01 (ОАО «Загорский Оптико-Механический Завод», Россия). Окислительно-восстановительный потенциал ( $Eh$ ) и  $pH$  определяли с помощью комбинированных электродов на титраторе Т 70 (Mettler Toledo, Швейцария).

Мембранную фильтрацию проводили в тупиковом режиме на трековых мембранах с диаметром пор 0,4 мкм торговой марки Фолипор производства ЗАО «НПФ «ТреМ» (Санкт-Петербург).

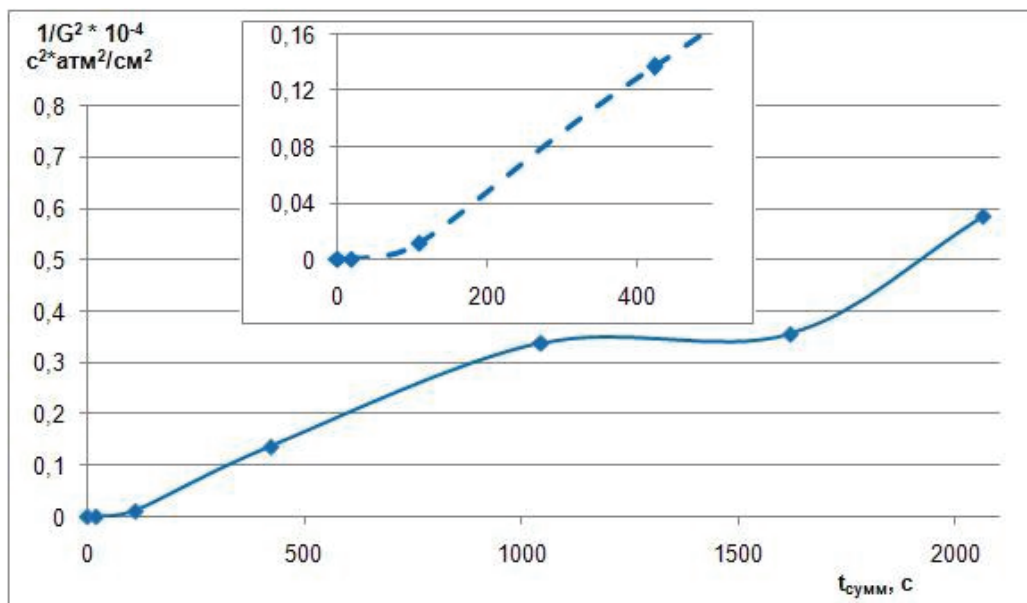
### Результаты исследований

Первая задача, поставленная в работе, была выполнена на дисперсии длительно хранившегося полистирольного латекса. Изначальный размер частиц составлял 80 нм, при хранении система агрегировала, и средний размер агрегатов составил 200 нм. Дисперсионной средой в системе являлась дистиллированная вода, доведенная до  $pH$  7,5–8 с помощью 0,01 М раствора NaOH. Фильтрацию проводили через трековые мембраны с диаметром пор 0,4 мкм в тупиковом режиме на ячейке объемом 200 см<sup>3</sup> с площадью фильтрации 25,5 см<sup>2</sup>. Предварительно через мембрану фильтровали дистиллированную воду. Зависимости производительности процесса фильтрации дистиллированной воды и дисперсии полистирольного латекса от пропущенного объема системы представлены на рисунке 1.



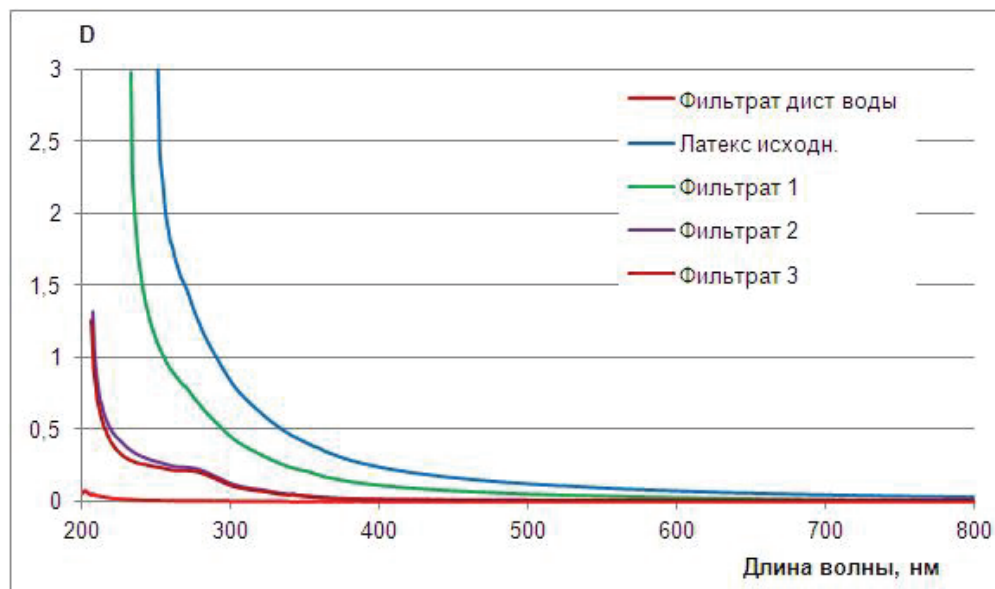
**Рисунок 1. Зависимости производительности процесса мембранной фильтрации от пропущенного объема для дистиллированной воды и дисперсии полистирольного латекса**

Из рисунка 1 видно, что производительность фильтрации полистирольного латекса резко падает, что может быть вызвано адсорбцией в порах, закупоркой пор или отложением частиц на поверхности мембраны с образованием нового фильтрующего слоя [34]. Для выяснения причины полученные данные представляли в виде квадрата обратной производительности от времени фильтрации (рис. 2).



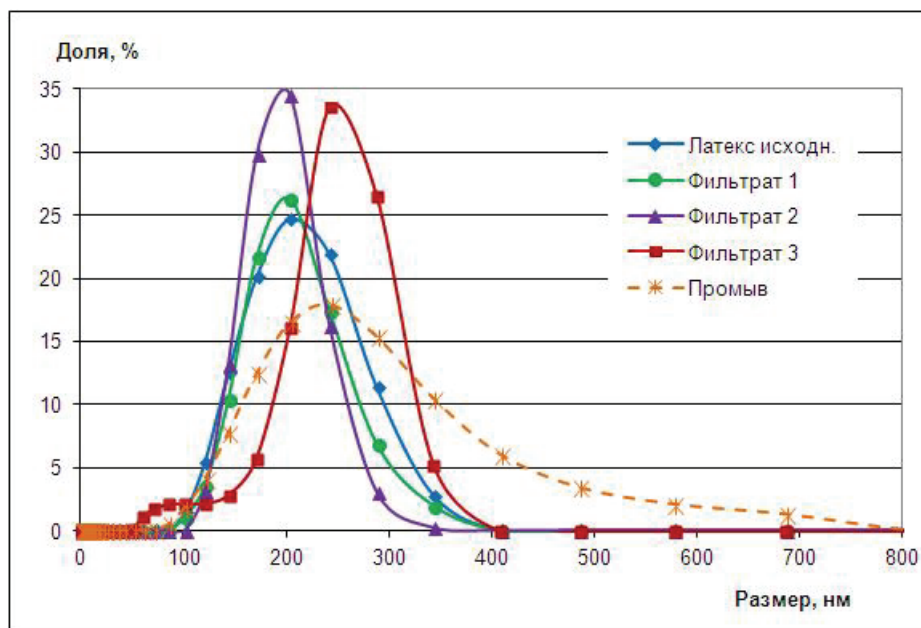
**Рисунок 2. Зависимость квадрата обратной производительности процесса мембранной фильтрации дисперсии полистирольного латекса от суммарного времени фильтрации (на вставке приведен начальный участок)**

Путем сравнения начального участка зависимости, приведенного на вставке рисунка 2, с возможными расчетными вариантами [34] выявлено, что причиной падения производительности процесса фильтрации является адсорбция в порах или закупорка пор. Сравнение спектральных характеристик исходной дисперсии латекса и полученных фильтратов (рис. 3) свидетельствует о существенной задержке мембраной частиц полистирольного латекса, несмотря на то, что их размер меньше диаметра пор. По-видимому, первоначальная адсорбция латекса на поверхности пор снижает эффективный диаметр части пор, что должно приводить к последовательному снижению концентрации латекса в фильтрате при сохранении среднего размера частиц или его снижению за счет задержки более крупных агрегатов или дезагрегации ранее образованных агрегатов.



**Рисунок 3. Зависимости оптической плотности от длины волны (спектры) исходной дисперсии полистирольного латекса, проб фильтрата и дистиллированной воды**

Анализ размеров частиц в исходной дисперсии и полученных пробах фильтрата, проведенный на анализаторе Zetatrac, представлен на рисунке 4. В таблице 1 приведены значения загрузочного индекса для тех же проб.



**Рисунок 4. Распределение частиц полистирольного латекса в исходной дисперсии, пробах фильтрата и промывной суспензии (режим «по интенсивности» программного обеспечения Microtrac FLEX)**

Анализ кривых, представленных на рисунке 4, показывает, что для первых двух проб фильтрата получены более узкие, чем для исходной дисперсии, распределения частиц по размерам (за счет правых фронтов). Вместе с тем, для третьей пробы фильтрата распределение существенно преобразовалось – появилась область (менее 5% от общего распределения), соответствующая неагрегированным частицам латекса (80 нм) и полоса с преобладающими размерами 200–350 нм. Поскольку загрузочный индекс (табл. 1), а также значения оптической плотности (рис. 3) для третьей пробы фильтрата меньше, чем для первой и второй, причиной изменившихся размеров является не разрыв мембраны, а произошедшие в пробе явления агрегации и дезагрегации.

**Таблица 1. Значения загрузочного индекса (LI – loading index) для исходной дисперсии полистирольного латекса, проб фильтрата и промывной суспензии**

Проба	Латекс исходный	Фильтрат 1	Фильтрат 2	Фильтрат 3	Промыв
LI	0,882	0,691	0,0211	0,0056	0,264

Примечание: загрузочный индекс в первом приближении отражает интенсивность светорассеяния, регистрируемого анализатором – обобщенный показатель концентрации и размера частиц

Таким образом, полученные на модельной системе результаты свидетельствуют о возможности «активирующего действия» мембраны, приводящего к изменению агрегативной устойчивости системы.

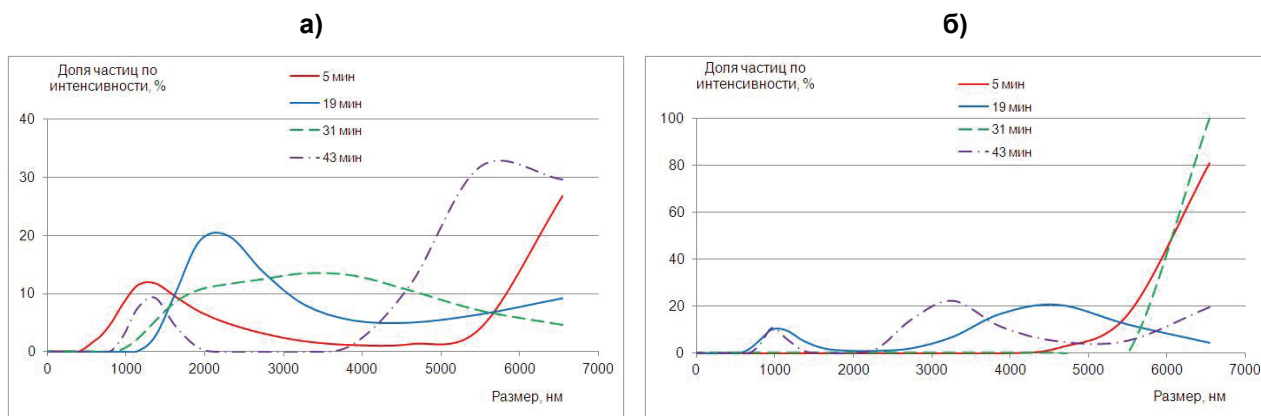
Для решения второй задачи работы, связанной с влиянием знака (и величины) редокс-потенциала среды на эффективность коагуляции, готовили различные модельные системы, в состав которых, кроме растворенных солей, входили органические растворенные и минеральные взвешенные примеси (каолин). Перед экспериментами по электролитной коагуляции солями алюминия или железа в течение нескольких часов приготовленные модельные системы проверяли на агрегативную устойчивость и только после этого добавляли коагулянт.

Как показали результаты, системы, содержащие взвешенные частицы каолина, агрегировали одинаково эффективно, независимо от знака и величины редокс-потенциала. В связи с этим в дальнейших экспериментах готовили более простые модельные системы (без взвешенных частиц каолина) для предотвращения эффективно протекающего процесса гетерокоагуляции наночастиц гидроксокомплексов металла коагулянта и взвешенных частиц

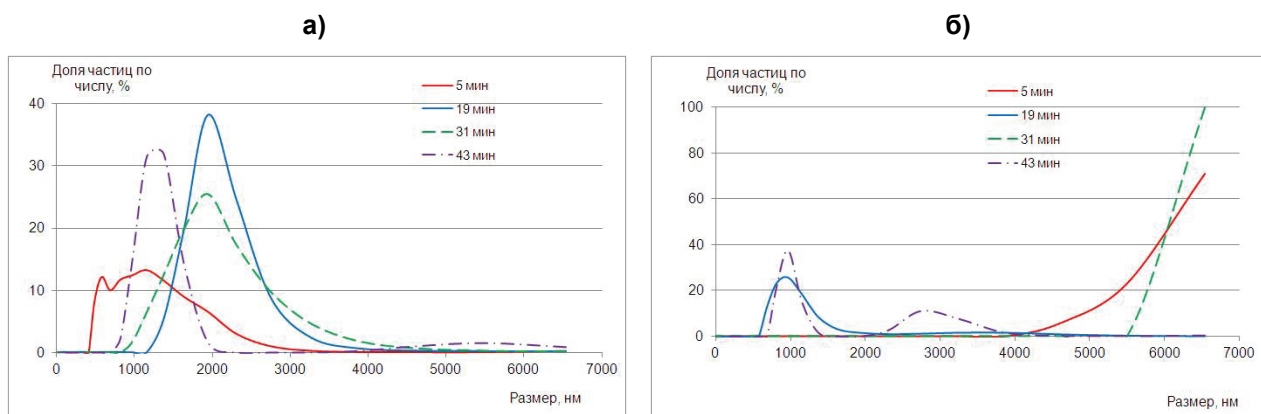
каолина. Скорость протекания такого процесса (кинетика Мюллера) намного выше скорости коагуляции одинаковых частиц (кинетика Смолуховского) [30].

В первые минуты после введения коагулянта в системах с отрицательным и положительным значениями редокс-потенциала образовывался небольшой осадок, поэтому анализу подвергали надосадки, сравнивая скорости образования в них агрегатов.

На рисунках 5 и 6 представлены кривые распределения частиц по размерам, полученные в режимах измерения интенсивности сигнала (рис. 5) и числа частиц для систем с отрицательным (рис. 5а и 6а) и положительным (рис. 5б и 6б) значениями редокс-потенциала. Из полученных данных видно, что процесс коагуляции развивается в системе с положительным редокс-потенциалом быстрее, чем в системе с отрицательным значением. Так, на 5-й минуте с момента введения коагулянта в системе с положительным значением редокс-потенциала присутствуют только крупные частицы (свыше 5000–6000 нм – это видно из рисунков 5б и 6б). К 19-й минуте из растворенного материала формируются частицы со средними размерами 1000 и 5000 нм, причем число последних ничтожно мало, они обнаруживаются, как это видно из рисунка 5а, за счет большого вклада крупных частиц в интенсивность светорассеяния. К 31-й минуте эти частицы успевают агрегировать до крупных, размером свыше 5500 нм, а к 43-й минуте в системе вновь появляются частицы со средним размером 1000 и 3000 нм. В то же время в системе с отрицательным значением редокс-потенциала, как видно из рисунков 5а и 6а, коагуляция протекает значительно медленнее – вплоть до 31-й минуты происходит только рост размера уже имеющихся агрегатов (с уходом в осадок наиболее крупных частиц), и только к 43-й минуте вновь появляются сравнительно мелкие частицы со средним размером 1500 нм.



**Рисунок 5. Распределения частиц по размерам в режиме измерения интенсивности сигнала в разные моменты времени после введения коагулянта в системы с отрицательным (а) и положительным (б) значениями редокс-потенциала**

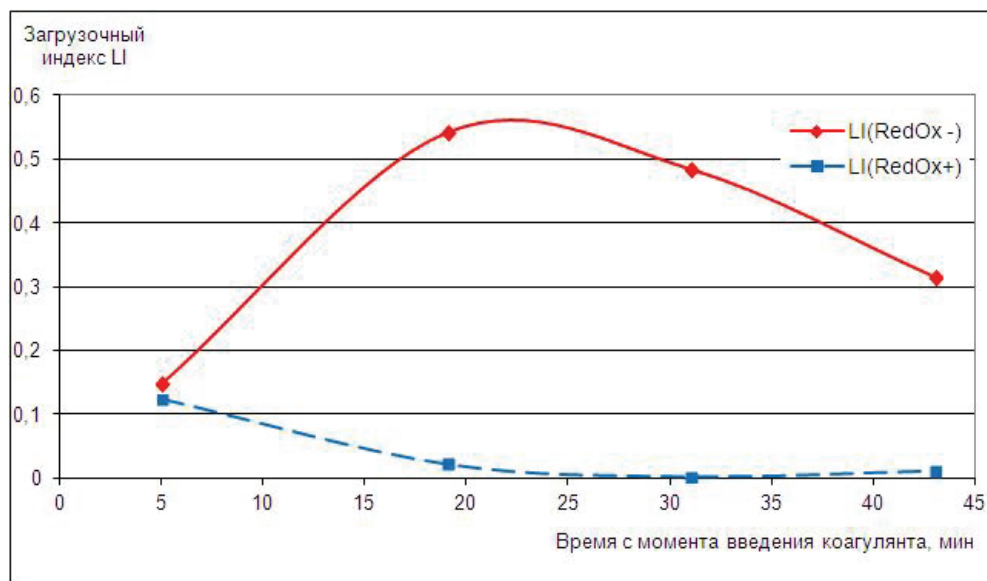


**Рисунок 6. Распределения частиц по размерам в режиме измерения их числа в разные моменты времени после введения коагулянта в системы с отрицательным (а) и положительным (б) значениями редокс-потенциала**

Кривые изменения загрузочного индекса во времени, приведенные на рисунке 7, дополняют полученную информацию. Так, из рисунка 7 видно, что в системе с отрицательным значением редокс-потенциала максимальное количество образующихся агрегатов (точнее, максимальная интенсивность сигнала от них) приходится на время свыше 20 минут, при этом для системы с положительным значением редокс-потенциала время, соответствующее максимальной интенсивности, составляет менее 5 минут. Кроме того, к 31-й минуте различие в сигналах от частиц в обеих системах возрастает от 1,2 до 150 раз.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что в системе с положительным значением редокс-потенциала процесс электролитной коагуляции развивается существенно быстрее, чем в системе с отрицательным значением.

Для примерной оценки количества вещества, участвующего в процессе коагуляции после 5-й минуты с момента введения коагулянта, необходимо привлечь дополнительные данные.



**Рисунок 7. Изменение загрузочного индекса с течением времени в системах с отрицательным и положительным значениями редокс-потенциала**

Так, анализ стандартного образца дисперсной системы оксида алюминия, входящего в комплектацию прибора Zetatrac, показал, что при широком распределении частиц по размерам (от 70 до 400–500 нм с максимумом при 150–160 нм) при концентрации дисперсии, равной 200 мг/л, загрузочный индекс равен 17–20, а при концентрации 20 мг/л он составляет 0,7–0,8. Приведенные данные не позволяют рассчитать концентрацию агрегированного материала в описанных экспериментах – размер частиц намного больший, но при этом показатель преломления в агрегатах существенно меньший, чем в частицах стандарта оксида алюминия. Вместе с тем, значения загрузочного индекса, равные 0,2–0,6, свидетельствуют о том, что концентрация материала составляет единицы мг/л. Также можно сопоставить загрузочные индексы, приведенные в таблице 1, со значениями оптической плотности, приведенными на рисунке 3, и, пересчитав оптическую плотность при длине волны 540 нм (при которой определяют мутность вод [35]) в значения мутности (по каолину), получить, что загрузочный индекс исходной дисперсии латекса, равный 0,88, соответствует мутности 19 мг/л, а загрузочный индекс фильтрата №1, равный 0,69, соответствует мутности ~8 мг/л. Таким образом, порядок соответствия значений загрузочного индекса и массовой концентрации получается примерно таким же.

Это означает, что основная часть материала в системе с отрицательным значением редокс-потенциала (рисунки 5а, 6а и 6г) агрегирует после 5-й минуты.

### Заключение

В экспериментах, проведенных на сравнительно устойчивой модельной системе полистирольного латекса (с фактором устойчивости свыше  $10^5$ ), показано, что при фильтрации через трековую мембрану нарушается агрегативная устойчивость дисперсной системы, что проявляется как в коагуляции коллоидных частиц, так и в дезагрегации ранее образованных агрегатов.

Колосова Д.Д., Маслак А.А., Ролле Н.Н., Молодкина Л.М. Модельные эксперименты по коагуляционно-мембранной доочистке сложных стоков

На системе, моделирующей нефтесодержащие сточные воды по наличию нефтепродуктов, органических растворенных веществ, сульфидов, величине pH, буферной емкости, концентрации минеральных солей, показано, что при положительном значении редокс-потенциала процесс электролитной коагуляции развивается существенно быстрее, чем при отрицательном.

Показано, что анализатор Zetatrac позволяет изучать динамику процесса коагуляции в сложных многокомпонентных системах.

Полученные в работе предварительные выводы требуют подтверждения на более сложных модельных системах. Ожидаемые результаты позволят оптимизировать коагуляционно-мембранные процессы в разработанной на кафедре «Гражданское строительство и прикладная экология» инженерно-строительного института СПбГПУ технологии очистки нефтесодержащих токсичных жидких отходов из карт полигонов их захоронения.

## Литература

1. Кузубова Л.И., Морозов С.В. Очистка нефтесодержащих сточных вод: Аналитический обзор // СО РАН. ГПНТБ, НИОХ. Новосибирск, 1992. 72 с.
2. Артемов А.В., Пинкин А.В. Сорбционные технологии очистки воды от нефтяных загрязнений // Вода: химия и экология. 2008. №1. С. 19–25.
3. Гонопольский А.М. [и др.] Многостадийная технология очистки фильтрата полигонов твердых бытовых отходов // Вода: химия и экология. 2008. №2. С. 25–30.
4. Баранов А.Е. [и др.] Комплексная переработка жидкой фазы буровых шламов нефтегазодобывающих предприятий: разработка технологии и опыт ее применения // Вода: химия и экология. 2011. №12. С. 29–37.
5. Решняк В.И. Организация очистки нефтесодержащей подсланевой воды при эксплуатации судов // Журнал университета водных коммуникаций. 2012. №1. С. 150–153.
6. Комплекс очистки токсичных нефтесодержащих жидких отходов: пат. 126699 Рос. Федерация. №2012146681/05; заявл. 01.11.2012; опубл. 10.04.2013. Бюл. №10. 2 с.
7. Calvo J.L., Hernandez A., Pradanos P., Martinez L., Bowen W.R. Pore size distributions in microporous membranes II. Bulk characterization of track-etched filters by air porometry and mercury porosimetry // Journal of Colloid and Interface Science. 1995. No.2. Pp. 467–478.
8. Мокринская Г.Н. Трековые мембраны: изготовление и применение // Сантехника, отопление, кондиционирование. 2009. №12. С. 34–37.
9. Волков В. [и др.] Мембраны и мембранные технологии // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. №11–12. С. 67–99.
10. ГОСТ 10577-78. Нефтепродукты. Метод определения содержания механических примесей.
11. Молодкина Л.М., Вовк М.П., Коликов В.М. Трековые мембраны и макропористые угли в анализе питьевой воды // Сорбционные и хроматографические процессы // 2001. Т. 1. №4. С. 673–680.
12. Hobbie J.E., Daley R.J., Jasper S. Use of nuclepore for counting bacteria by fluorescence microscopy // Applied Environ Microbiology. 1977. Vol 33(5). Pp. 1225–1228.
13. Jones S.E., Ditner S.A., Freeman C., Whitaker C.J., Lock M.A. Comparison of a new inorganic membrane filter (Anopore) with a track-etched polycarbonate membrane filter (Nuclepore) for direct counting of bacteria // Applied Environ Microbiology. 1989. Vol. 55(2). Pp. 529–530.
14. Lytle C.D., Routson L.B., Jain N.B., Myers M.R., Green B.L. Virus passage through track-etch membranes modified by salinity and nonionic surfactant // Applied Environ Microbiology. 1999. Vol. 65(6). Pp. 2773–2775.
15. Шкинев В.М. Мембранные методы в геохимических исследованиях // Материалы V Международной Школы по наукам о Земле ISES – 2009 [Электронный ресурс]. Систем. требования: AdobeAcrobatReader. URL: [http://www.ises.su/2009/shkinev\\_1.pdf](http://www.ises.su/2009/shkinev_1.pdf) (дата обращения 02.08.2013).
16. Зеликсон Б.М., Тендлер В.М., Либерман А.И., Мчедlishvili Б.В., Гуревич К.Я. Мембранный модуль для разделения крови и способ его изготовления // Патент России №2046647. Зарегистрирован 27.10.95.
17. Зеликсон Б.М., Тендлер В.М., Либерман А.И., Ашитков В.А. Мембранный аппарат для разделения и очистки крови // Патент России №2046646. Зарегистрирован 27.10.95.

Колосова Д.Д., Маслак А.А., Ролле Н.Н., Молодкина Л.М. Модельные эксперименты по коагуляционно-мембранной доочистке сложных стоков



18. Paronen M. Modified track-etching method produces membranes cost-effectively // Applied Membrane Technology. 2013. No.6. Pp. 109–118.
19. Власова О.Л., Молодкина Л.М., Вовк М.П. Разработка перспективных методик использования плазмифильтров на основе трековых мембран // Научно-технические ведомости СПбГПУ. 1998. №2–3(12–13). С.128–132.
20. Засименко В.В. Комплексная водоочистка «Коттедж» [Электронный ресурс]. URL: <http://www.eco-track.ru/81090435> (дата обращения 01.08.2013).
21. Емельянова Л.П., Мельников А.И., Савин Н.А., Соляник Р.С. Бытовой фильтр для тонкой очистки воды // Патент на изобретение №2145943. Оpubл. 07.02.2000. Бюл. №6.
22. Guest J. Track membrane portable water filter [Электронный ресурс]. URL: <http://urwater.com.au/pages/Track-Membrane-Portable-Water-Filter-System-%252d-Applications.html> (дата обращения 30.07.2013).
23. Десятков А.В., Баранов А.Е., Казанцева Н.Н. Применение рулонных микрофильтрационных элементов // Водоочистка. 2010. №6. С. 24–31.
24. Десятков А.В., Баранов А.Е., Казанцева Н.Н. Опыт использования мембранных технологий для очистки и опреснения воды. М.: Химия, 2008. 240 с.
25. Ramirez P., Apel P.Yu., Cervera J., Mafe S. Pore structure and function of synthetic nanopores with fixed charges: tip shape and rectification properties // Nanotechnology. 2008. No.19(31). Pp. 315–317.
26. Маликов Ш.Р. [и др.] Применение трековых мембран для очистки технологических растворов металлургического производства // Горный журнал. 2009. № 8 – Спец. выпуск. С. 32–40.
27. Маликов Ш. Р. [и др.] Применение ядерных фильтров для очистки сбросных технологических растворов в горно-металлургическом производстве // Горный вестник Узбекистана. 2010. Вып. 41. №2. С. 64–66.
28. Молодкина Л.М. [и др.] Трековые мембраны в доочистке бытовых сточных вод // Мембраны и мембранные технологии. 2012. Вып. 2. №1. С. 41.
29. Molodkina L.M., Kolosova D.D., Leonova E.I., Kudoyarov M.F., Patrova M.Y., Vedmetskiy Y.V. Track membranes in post-treatment of domestic wastewater // Petroleum Chemistry. 2012. Vol. 52(7). Pp. 487–493.
30. Запольский А.К., Баран А.А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды: Свойства. Получение. Применение. Л.: Химия, 1987. 208 с.
31. Кульский Л.А. [и др.] Справочник по свойствам, методам анализа и очистки воды в двух частях. Ч.1. Киев: Наукова думка, 1980. 680 с.
32. Никифорова Л.О., Белопольский Л.М. Влияние тяжелых металлов на процессы биохимического окисления органических веществ: Теория и практика. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2007. 78 с.
33. Молодкина Л.М. [и др.] Влияние редокс-потенциала среды на эффективность технологии очистки токсичных нефтесодержащих жидких отходов // Научно-технические ведомости СПбГПУ. 2013. №3 (в печати).
34. Черкасов А.Н. [и др.] Ультрафильтрация на ядерных фильтрах // Коллоидный журнал. 1990. Т. 52. №2. С. 323–328.
35. Карюхина Т.А., Чурбанова И.Н. Химия воды и микробиология. М.: Стройиздат, 1995. 208 с.

*Дарья Дмитриевна Колосова, Санкт-Петербург, Россия  
Тел. моб.: +7(921)9360252; эл. почта: dari-kati@inbox.ru*

*Александр Александрович Маслак, Санкт-Петербург, Россия  
+7(965)7639533; эл. почта: jetscliff@gmail.com*

*Николай Николаевич Ролле, Санкт-Петербург, Россия  
+7(921)9202420; эл. почта: nikrolle@mail.ru*

*Людмила Михайловна Молодкина, Санкт-Петербург, Россия  
+7(921)9233831; эл. почта: asminaster@gmail.com*

© Колосова Д.Д., Маслак А.А., Ролле Н.Н., Молодкина Л.М., 2013

doi: 10.5862/MCE.41.3

## Model experiments on the coagulation-membrane post-treatment of complex wastewater

**D.D. Kolosova***Saint-Petersburg State Polytechnical University, Saint-Petersburg, Russia*  
+7(921)936-02-52; e-mail: dari-kati@inbox.ru**A.A. Maslak***Saint-Petersburg State Polytechnical University, Saint-Petersburg, Russia*  
+7(965)763-95-33; e-mail: jetscliff@gmail.com**N.N. Rolle***Saint-Petersburg State Polytechnical University, Saint-Petersburg, Russia*  
+7(921)920-24-20; e-mail: nikrolle@mail.ru**L.M. Molodkina***Saint-Petersburg State Polytechnical University, Saint-Petersburg, Russia*  
+7(921)923-38-31; e-mail: asminaster@gmail.com

### Key words

membrane filtration; coagulation; post-treatment of complex waste waters; redox-potential; model systems

### Abstract

With the development of technology of purification of toxic oil-containing liquid waste it was shown that the complex compound of the wastewater, its reducing nature (low negative redox-potential) can cause low efficiency of electrolytic coagulation stage and induce coagulation after membrane filtration stage.

The possibility of "membrane activation" of the coagulation process was tested with the polystyrene latex model system. In addition, there was shown a lower rate of the electrolytic coagulation with the model system based on phosphate buffer, sodium chloride, an organic dye, gasoline, sodium sulfide than with a similar system adjusted to positive values of redox-potential using hydrogen peroxide. In both cases the analysis of particle size distributions was performed using the analyzer Zetatrak (Microtrac Inc., USA, measured outside dimensions 0.8–6500 nm).

Thus, the necessity of control and correction of the redox-potential of the wastewater entering to the coagulation-membrane post-treatment for the effective process of electrolytic coagulation preceding the membrane filtration stage was shown.

### References

1. Kuzubova L.I., Morozov S.V. *Ochistka neftesoderzhashchikh stochnykh vod: Analiticheskiy obzor* [Purification of oil-containing waste water: The analytic review]. Novosibirsk: SO RAN. GPNTB, NIOKh, 1992. 72 p. (rus)
2. Artemov A.V., Pinkin A.V. *Water: chemistry and ecology*. 2008. No.1. Pp. 19–25. (rus)
3. Gonopolskiy A.M., Nikolaikina N.E., Murashov V.E., Mitashova N.I., Kushnir K.Ya. *Water: chemistry and ecology*. 2008. No.2. Pp. 25–30. (rus)
4. Baranov A.E., Kazantseva N.N., Erokhin M.A., Muravyev I.V., Belov A.Ye., Mavrov V.A., Kuznetsov S.V., Filatov N.N. *Water: chemistry and ecology*. 2011. No.12. Pp. 29–37. (rus)
5. Reshnyak V.I. *Zhurnal universiteta vodnykh kommunikatsiy*. 2012. No.1. Pp. 150–153 (rus)
6. *Kompleks ochistki toksichnykh neftesoderzhashchikh zhidkikh otkhodov* [Purification complex of toxic oil-containing liquid waste]: pat. 126699 Rus. Federation. № 2012146681/05; published 10.04.2013. Bulletin No.10. 2 p.
7. Calvo J.L., Hernandez A., Pradanos P., Martinez L., Bowen W.R. Pore size distributions in microporous membranes II. Bulk characterization of track-etched filters by air porometry and mercury porosimetry. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1995. Vol. 176. Issue 2. Pp. 467–478.
8. Mokrinskaya G.N. Plumbing. Heating. Conditioning. *Energy efficiency*. 2009. No.12. Pp. 34–37. (rus)
9. Volkov V.V., Mchedlishvili B.V., Roldugin V.I., Ivanchev S.S., Iaroslavtsev A.B. *Rossiyskiye nanotekhnologii*. 2008. Vol. 3. No.11–12. Pp. 67–99. (rus)
10. GOST 10577-78. *Nefteprodukty. Metod opredeleniya soderzhaniya mekhanicheskikh primesey* [State standard specification. Oil products. Method of determination of mechanical impurities content] (rus)

Kolosova D.D., Maslak A.A., Rolle N.N., Molodkina L.M. Model experiments on the coagulation-membrane post-treatment of complex wastewater

11. Molodkina L.M., Vovk M.P., Kolikov V.M. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2001. Vol. 1. No.4. Pp. 673–680. (rus)
12. Hobbie J.E., Daley R.J., Jasper S. Use of nucleopore for counting bacteria by fluorescence microscopy. *Applied Environ Microbiology*. 1977. No.33(5). Pp. 1225–1228.
13. Jones S.E., Ditner S.A., Freeman C., Whitaker C.J., Lock M.A. Comparison of a new inorganic membrane filter (Anopore) with a track-etched polycarbonate membrane filter (Nuclepore) for direct counting of bacteria. *Applied Environ Microbiology*. 1989. No.55(2). Pp. 529–530.
14. Lytle C.D., Routson L.B., Jain N.B., Myers M.R., Green B.L. Virus passage through track-etch membranes modified by salinity and nonionic surfactant. *Applied Environ Microbiology*. 1999. No.65(6). Pp. 2773–2775.
15. Shkinev V.M. *Materialy V Mezhdunarodnoy Shkoly po naukam o Zemle ISES – 2009* [Materials of V International School of Earth Sciences – 2009]. [Online resource]. System requirement: Adobe Acrobat Reader. URL: [http://www.ises.su/2009/shkinev\\_1.pdf](http://www.ises.su/2009/shkinev_1.pdf) (accessed: 02.08.2013). (rus)
16. Zelikson B.M., Tendler V.M., Liberman A.I., Mchedlishvili B.V., Gurevich K.Ya. *Membrannyi modul dlya razdeleniya krovi i sposob ego izgotovleniya* [Membrane module for separation of blood and method of its production]. Patent Russia No. 2046647, registered 27.10.95.
17. Zelikson B.M., Tendler V.M., Liberman A.I., Ashitkov V.A. *Membrannyi apparat dlya razdeleniya i ochistki krovi* [Membrane apparatus for separation and purification of blood]. Patent Russia No. 2046646, registered 27.10.95.
18. Paronen M. Modified track-etching method produces membranes cost-effectively. *Applied Membrane Technology*. 2013. No.6. Pp. 109–118.
19. Vlasova O.L., Molodkina L.M., Vovk M.P. *Nauchno-tekhnicheskiye vedomosti SPbGTU*. 1998. No.2–3(12–13). Pp.128–132. (rus)
20. Zasimenko V.V. *Kompleksnaya vodoochistka «Kottedzh»* [Complex water purification “Kottedzh”]. [Online resource]. URL: <http://www.eco-track.ru> (accessed: August 1, 2013).
21. Emelyanova L.P., Melnikov A.I., Savin N.A., Solianik R.S. *Bytovoy filtr dlya tonkoy ochistki vody* [Household cleaner for water purification]. Patent № 2145943. Pub. 07.02.2000. Bul. No.6.
22. Guest J. *Track membrane portable water filter* [Online resource]. URL: <http://urwater.com.au/pages/Track-Membrane-Portable-Water-Filter-System-%252d-Applications.html> (accessed: July 30, 2013).
23. Desyatov A.V., Baranov A.E., Kazantseva N.N. *Vodoochistka*. 2010. No.6. Pp. 24–31. (rus)
24. Desyatov A.V., Baranov A.E., Kazantseva N.N. *Opyt ispolzovaniya membrannykh tekhnologiy dlya ochistki i opresneniya vody* [Experience of using membrane technology for purification and desalination of water]. Moscow: Izd-vo Khimiya, 2008. 240 p. (rus)
25. Ramirez P., Apel P.Yu., Cervera J., Mafe S. Pore structure and function of synthetic nanopores with fixed charges: tip shape and rectification properties. *Nanotechnology*. 2008. No.19(31). Pp. 315–317.
26. Malikov Sh.R. [et al.] *Mining Journal*. 2009. No.8. Pp. 32–40. (rus)
27. Malikov Sh. R. [et al.] *Gornyy vestnik Uzbekistana*. 2010. Vol. 41. No.2. Pp. 64–66. (rus)
28. Molodkina L.M. [at al.] *Membranes and Membrane Technologies*. 2012. Vol. 2. No.1. P. 41. (rus)
29. Molodkina L.M., Kolosova D.D., Leonova E.I., Kudoyarov M.F., Patrova M.Y., Vedmetkii Y.V. Track membranes in post-treatment of domestic wastewater. *Petroleum Chemistry*. 2012. Vol. 52(7). Pp. 487–493.
30. Zapolskiy A.K., Baran A.A. *Koagulyanty i flokulyanty v protsessakh ochistki vody: Svoystva. Polucheniye. Primeneniye* [Coagulants and flocculants in water treatment processes: Properties. Receipt. Application]. Leningrad: Khimiya, 1987. 208 p. (rus)
31. Kul'skiy L.A., Goronovskiy I.T., Koganovskiy A.M., Shevchenko M.A. *Spravochnik po svoystvam, metodam analiza i ochistki vody v dvukh chastyakh* [Handbook of properties, methods of analysis and purification of water in two parts]. Part 1. Kiev: Naukova dumka, 1980. 680 p. (rus)
32. Nikiforova L.O., Belopolskiy L.M. *Vliyanie tyazhelykh metallov na protsessy biokhimicheskogo okisleniya organicheskikh veshchestv: Teoriya i praktika* [The influence of heavy metals on the process of biochemical oxidation of organic matter: Theory and Practice]. Moscow: Binom. Laboratoriya znaniy, 2007. 78 p. (rus)
33. Molodkina L.M. [et al.] *Nauchno-tekhnicheskiye vedomosti SPbGTU*. 2013. No.3. (in press) (rus)
34. Cherkasov A.N., Vlasova O.L., Mchedlishvili B.V., Tsareva S.V., Kolikov V.M. *Colloid Journal*. 1990. Vol. 52. No.2. Pp. 323–328. (rus)
35. Karyukhina T.A., Churbanova I.N. *Khimiya vody i mikrobiologiya* [Water Chemistry and microbiology]. Moscow: Stroyizdat, 1995. 208 p. (rus)

**Full text of this article in Russian: pp. 22–30**