

В. М. Мельник, В. П. Косова, М. В. Шафаренко, Л. І. Ружинська
Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського, факультет біотехнології і біотехніки

ПЕРВАПОРАЦІЙНА ОЧИСТКА СТІЧНОЇ ВОДИ ВІД ОРГАНІЧНИХ ДОМІШОК

В роботі розглянуто процес очищення стічних вод виробничих підприємств від органічних домішок, зокрема процес первапорації органічних розчинників в полімерних мембранах.

Підсумовуючи все викладене в даній роботі, можна сказати, що первапораційні процеси займають особливе місце серед мембранних процесів. Це визначається їх ефективністю, енергозбереженням, можливістю проводити тонке розділення сумішей з отриманням продуктів високої якості, а також їх незаперечною екологічною безпекою.

Процес первапорації полягає в проникненні органічних домішок, які містяться в стічній воді, в тіло напівпроникної полімерної мембрани та заповненні мікропустот (каверн) дякуючи процесу молекулярної дифузії, походженні через тіло мембрани з подальшим випаровуванням з її поверхні.

Експериментально досліджено кінетику очищення стічних вод при залпових викидах на мембранних апаратах методом первапорації. Надано вказівки, як уникнути при первапораційному очищенні явищ рівноважної концентрації та концентраційної поляризації. Розглянуті технологічні схеми мембранних установок для проведення процесу первапорації. В результаті проведених експериментальних досліджень побудовані відповідні графічні залежності та отримано рівняння, яке дозволяє розрахувати робочу поверхню мембранних елементів в апараті при умові досягнення мінімальної розрахункової концентрації органічних домішок у стічній воді. Запропонована очистка стічної води з використанням мембранних апаратів з малою поверхнею масообміну, що дозволить провести більш глибоку очистку стічної води. Запропонована двостадійна мембранна установка для очищення стічної води, на якій можна провести більш глибоке очищення. Таким чином, в прикладному і фундаментальному аспектах необхідне вивчення механізму молекулярної термодифузії через стінку полімерної напівпроникної мембрани так, як ця стадія являється лімітуючою при процесах первапорації.

Ключові слова: мембрана, органічні домішки, первапорація, очищення стічних вод.

V.M. Melnik, V.P. Kosova, M.V. Shafarenko, L. I. Ruzhynska

PERVAPORATION CLEANING OF STICH WATER VIEW OF ORGANIC HOUSES

The paper examines the process of purifying industrial waste water from organic impurities, in particular, the process of pervaporation of organic solvents in polymer membranes.

Summarizing everything explained in this work, we can say that pervaporation processes occupy a special place among membrane processes. This is determined by their efficiency, energy saving, the ability to carry out fine separation of mixtures to obtain high-quality products, as well as their undeniable environmental safety.

The process of pervaporation consists in the penetration of organic impurities contained in wastewater into the body of a semipermeable polymer membrane and filling of microvoids (caverns) and, thanks to the process of molecular diffusion, originating through the body of the membrane with subsequent evaporation from its surface.

The kinetics of wastewater treatment with volley emissions on membrane devices by the pervaporation method were experimentally investigated. Instructions are provided on how to avoid the phenomena of equilibrium concentration and concentration polarization during pervaporation cleaning. Technological schemes of membrane installations for carrying out the pervaporation process are considered. As a result of the experimental studies, appropriate graphical dependencies were constructed and an equation was obtained that allows you to calculate the working surface of the membrane elements in the device under the condition of achieving the minimum calculated concentration of organic impurities in the wastewater. Wastewater treatment using membrane devices with a small mass exchange surface is proposed, which will allow deeper wastewater treatment. A two-stage membrane wastewater treatment plant is proposed, which can be used for deeper treatment. Thus, in applied and fundamental aspects, it is necessary to study the mechanism of molecular thermodiffusion through the wall of a polymer semipermeable membrane, as this stage is the limiting step in pervaporation processes.

Key words: membrane, organic impurities, pervaporation, wastewater treatment

Огляд літератури

Стічні води – води, що утворилися в процесі виробничої і господарсько-побутової діяльності (крім шахтних, кар'єрних і дренажних вод). [1]

Вибір оптимальної схеми очищення промислової води - досить складне завдання, що обумовлено різноманіттям забруднюючих речовин, які знаходяться у воді і високими вимогами до очищення.

Організаційні заходи зводяться до попередження спуску стічних вод у водоймища без очищення. Технічні заходи передбачають очищення стічних вод різними способами, їхнє повторне використання для технічних потреб, створення оборотних і замкнених систем водокористування, вдосконалення технологічних процесів на промислових підприємствах з метою зменшення кількості забруднень у стічних водах, перехід на безвідходні та маловідходні технології [2]

При виборі способу очищення забруднюючих речовин враховують не тільки їх склад у промислових стічних водах, а й вимоги до очищеної води яка може бути скинута у водойма або повторно використана у технологічних процесах. [3]

Мембранний метод очищення стічних вод заснований на властивостях мембран пропускати переважно одні речовини набагато краще, ніж інші. Способи мембранного розділення, що використовуються в технології очищення води і регенерації розчинників, умовно ділять на ультрафільтрацію, зворотний осмос і первапорацію. Відповідно до виду перенесення речовини мембранні методи у даному випадку можна розділити на гідродинамічні та дифузійні. Іноді один вид перенесення речовини накладається на інший для прискорення або поліпшення розділення.[4]

Серед мембранних процесів первапораційні, які використовуються для розділення рідин і відрізняються від інших методів мембранного очищення наявністю фазового переходу, займають особливе місце. Однією з основних областей застосування первапорації є очищення стічних вод від органічних домішок і подальший поділ сумішей отриманих органічних сполук [5].

Мембранні методи очистки стічної води при залпових викидах, коли вміст органічних речовин в них у сотні та тисячі разів перевищують гранично допустимі концентрації, були розглянуті в [6].

В даній роботі більш детально будуть висвітлені питання, які виникають при первапорації та адсорбційних процесах очистки.

Первапорація – технологія при якій рідина при атмосферному тиску контактує із однією поверхнею мембрани, а на протилежній стороні мембрани перміат видаляється у вигляді пари з низьким парціальним тиском. Низький парціальний тиск пари досягається або шляхом використання газу-носія, або вакуумного насоса. Процес первапорації можна охарактеризувати трьома стадіями: сорбція на вхідній поверхні мембрани; дифузія крізь мембрану; десорбція на вихідній поверхні в пароподібну фазу [5] У складному процесі, яким є первапорація, відбувається тепло- і масоперенос. Мембрана діє як бар'єр між двома фазами - рідиною і паром, причому вважається, що фазовий перехід відбувається на всьому протязі від входу в мембрану до утворення перміату. Це передбачає, що необхідно підводити тепло, принаймні достатнє для випаровування. Через співіснування рідини і пари первапорацію часто відносять до своєрідного екстрактивно-дистиляційного процесу, в якому мембрана виконує роль третього компонента. У той же час в основі принципу поділу за допомогою дистиляції лежить рівновагу пар - рідина, тоді як поділ при первапорації заснований на відмінностях коефіцієнтів розчинності і дифузії . Рівновага пар - рідина безпосередньо впливає на рушійну силу процесу, а внаслідок цього і на характеристики поділу.

Первапораційні мембранні методи для очищення стічних вод на даний час є найбільш перспективними і доцільними у використанні завдяки своїй ефективності, низькому питомому енергоспоживанні у порівнянні з іншими мембранними технологіями, можливістю проводити тонке розділення, яке відбувається на молекулярному рівні, сумішей з отриманням продуктів високої якості, а також їх екологічній безпеці [6]/

Основний матеріал. При очищенні стічної води методом первапорації за звичай використовують мембранні апарати які мають велику поверхню ($10^3 \div 10^4 \text{ м}^2$), що призводить до зменшення навантаження по органічних речовинах на мембрани та прискорює процес настання рівноважної концентрації органіки в стічній воді і на поверхні мембран. При цьому проникливість мембран зменшується до мінімальної величини, і процес очищення стічної води зупиняється.

Крім того, використання мембранних апаратів з великою поверхнею, в яких загальна площа поперечного перерізу каналів для проходження стічної води досить велика, зумовлює малу швидкість стічної води. Тому в таких апаратах може спостерігатися явище концентраційної поляризації. А це виклика різке зменшення продуктивності мембран за органічними домішками.

Усіх цих негативних явищ можна уникнути, якщо використовувати первапораційні мембранні апарати з поверхнею $10 \div 20 \text{ м}^2$ для очищення $2 \cdot 10^4 \div 10^5 \text{ м}^3$ стічної води. Схема установки для проведення такого процесу представлена на рис. 1.

Установка працює наступним чином. Вихідна стічна вода з ємності 1 насосом 4 через теплообмінник 2, в якому нагрівається за допомогою насиченої водяної пари до температури $30 \div 40^\circ\text{C}$, подається в первапораційний мембранний апарат 3, де відбувається її очищення від органічних домішок. Органічні речовини дифундують через мембранні елементи і у вигляді парової фази конденсуються на стінці корпусу мембранного апарату 3, який охолоджується стічною водою (відкривається вентиль б), та виводяться зовні. Стічна вода із мембранного апарату

3 знову поступає в ємність 1. Таким чином, стічна вода циркулює по замкнутому контуру до тих пір, поки концентрація органічних домішок в ній знизиться до 0,2% або 2 г/л, потім очищена стічна вода зливається з ємності 1 через вентиль 5 і подається на сорбційне очищення, а в ємність 1 заповнюється новою порцією вихідної стічної води.

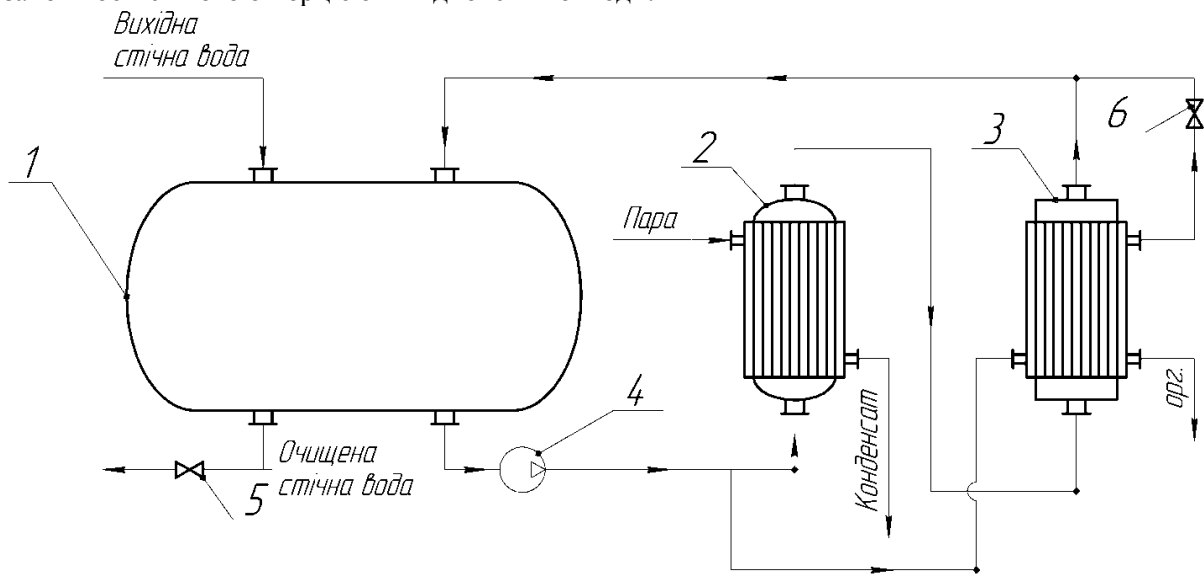


Рис.1. Схема первапораційної мембранної установки: 1 – ємність; 2 – теплообмінник; 3 – первапораційний мембранний апарат; 4 – насос; 5,6 – вентилі

Процес очищення стічної води на такій установці має ряд переваг в порівнянні з установкою, в якій застосовуються мембранні елементи з великою поверхнею.

По-перше, за рахунок зменшення площі поперечного перерізу каналів для проходження стічної води в мембранному апараті значно збільшується швидкість останньої з 0,001 м/с до 0,1÷0,5 м/с, що усуває можливість виникнення явища концентраційної поляризації.

По-друге, за рахунок зменшення поверхні мембранних елементів збільшується питоме навантаження мембран по органічним домішкам з 0,23÷0,46 кг/м² до 46÷115 кг/м². А це практично гарантує одержання кінцевого вмісту органіки в стічній воді 2г/л, так як рівноважна концентрація при первапораційному очищенні настає при питомому навантаженні по органіці на мембрани 0,04÷0,08 кг/м².

По-третє, існує залежність між питомим навантаженням на мембрани по органіці та проникністю мембран, яка може змінюватися від 4кг/(м²·год) до 0,1кг/(м²·год). Чим більша величина питомого навантаження, тим більша проникність мембран при процесі очищення стічної води.

По-четверте, якщо розглядати процес очищення стічної води з економічної точки зору, то використання мембранних апаратів з малою поверхнею дає можливість зменшити масу мембранних елементів, металоємність установки, виробничу площу установки та кількість обслуговуючого персоналу.

На протязі 5 років в Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» нами проводились дослідження по очищенні залпових викидів стічних вод від органічних домішок на лабораторних установках. Для досліджень використовувались стоки виробництва хлорорганічних вуглеводів (завод «Радікал» м. Київ), стоки виробництва полістиролу та полісульфону (завод «Пластмас» м. Актау Казахстан), стоки виробництва полікарбонату та інші стоки.

Склад цих стоків приведений в таблиці 1.

Були визначені проникності органічних речовин, які містяться в стічних водах, при проведенні процесу первапорації, і вони складають для: дихлорметану $m = \frac{6\text{кг}}{\text{м}^2 \cdot \text{год}}$; триетиламіну $m = \frac{5\text{кг}}{\text{м}^2 \cdot \text{год}}$; хлороформу $m = \frac{4,5\text{кг}}{\text{м}^2 \cdot \text{год}}$; тетрахлорметану $m = \frac{4,2\text{кг}}{\text{м}^2 \cdot \text{год}}$; хлорбензолу $m = \frac{4\text{кг}}{\text{м}^2 \cdot \text{год}}$

$$\begin{aligned} \text{стиролу } m &= \frac{3\text{кг}}{\text{м}^2 \cdot \text{год}}; & \text{етилбензолу } m &= \frac{2,2\text{кг}}{\text{м}^2 \cdot \text{год}}; & \text{толуолу } m &= \frac{1,3\text{кг}}{\text{м}^2 \cdot \text{год}}; & \text{ацетону } m &= \frac{0,5\text{кг}}{\text{м}^2 \cdot \text{год}}; \\ \text{диметилсульфоксиду } m &= \frac{0,2\text{кг}}{\text{м}^2 \cdot \text{год}}; & \text{фенолу } m &= \frac{0,04\text{кг}}{\text{м}^2 \cdot \text{год}}. \end{aligned}$$

Табл. 1.

Склад стоків

Назва виробництва	Найменування органічних речовин у стічній воді	Хімічна формула	Розчинність у воді, г на 100 г води	Вміст у стічній воді, %(мас.)	Загальний вміст органіки у стічній воді, %(мас.)
Виробництво полістиролу	стирол	$C_6H_5CHCH_2$	0,05	0,5	1,5
	етилбензол	$C_6H_5CH_2CH_3$	0,014	0,4	
	толуол	$C_6H_5CH_3$	0,057	0,6	
Виробництво полісульфону	хлорбензол	C_6H_5Cl	0,049	2	3
	диметилсульфоксид	$(CH_3)_2SO$	∞	1	
Виробництво хлорорганіки	дихлорметан	CH_2Cl_2	2	2	4
	хлороформ	$CHCl_3$	1	1	
	тетрахлорметан	CCl_4	0,08	0,08	
Виробництво полікарбо-нату	дихлорметан	CH_2Cl_2	2	2	4,5
	ацетон	CH_3COCH_3	∞	1,8	
	триетиламін	$(C_2H_5)_3N$	1,5	0,5	
	фенол	C_6H_5OH	6,7	0,2	

На установці, представлений на рис.1 були проведені дослідження по очищенні стічних вод, приведених вище виробництв, від органічних домішок. Результати досліджень приведені на рисунках у вигляді залежностей, наведених на рис. 2 – 4.

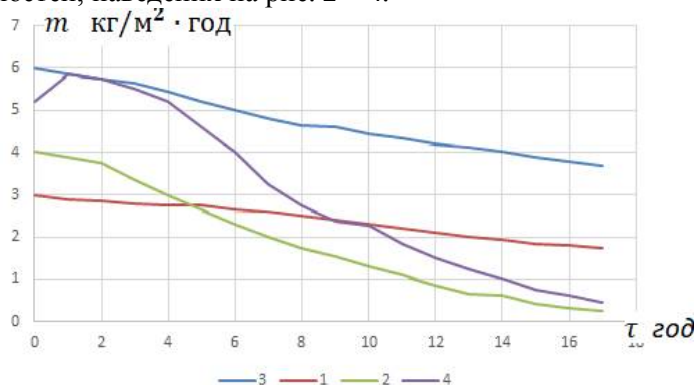


Рис. 2. Залежність проникності мембран від часу при очищенні стічної води слідуєчих виробництв: 1 – полістиролу, 2- полісульфону, 3 – хлор-органіки, 4 – полікарбоната

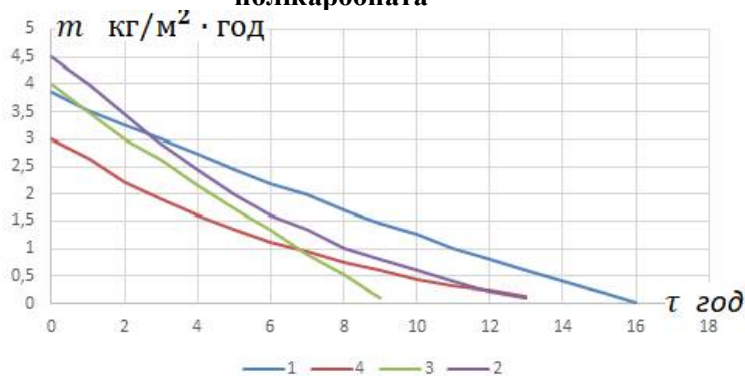


Рис.3. Залежність питомого навантаження мембран по органіці від часу при очищенні стічної води слідуєчих виробництв: 1 – полістиролу, 2- полісульфону, 3 – хлор-органіки, 4 – полікарбоната

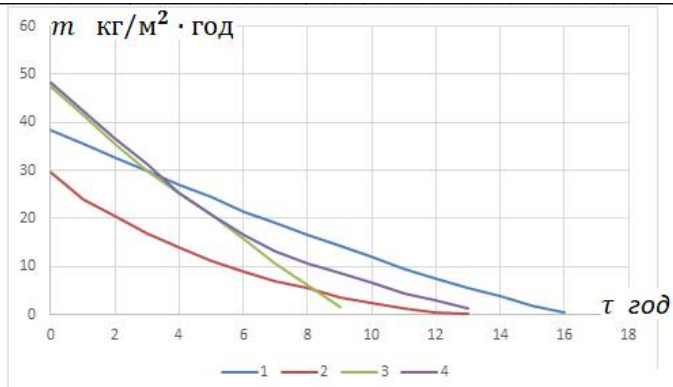


Рис.4. Залежність концентрації органічних домішок в стічній воді від часу при очищення стічної води слідуючих виробництв: 1 – полістиролу, 2- полісульфона , 3 – хлор-органіки, 4 – полікарбоната

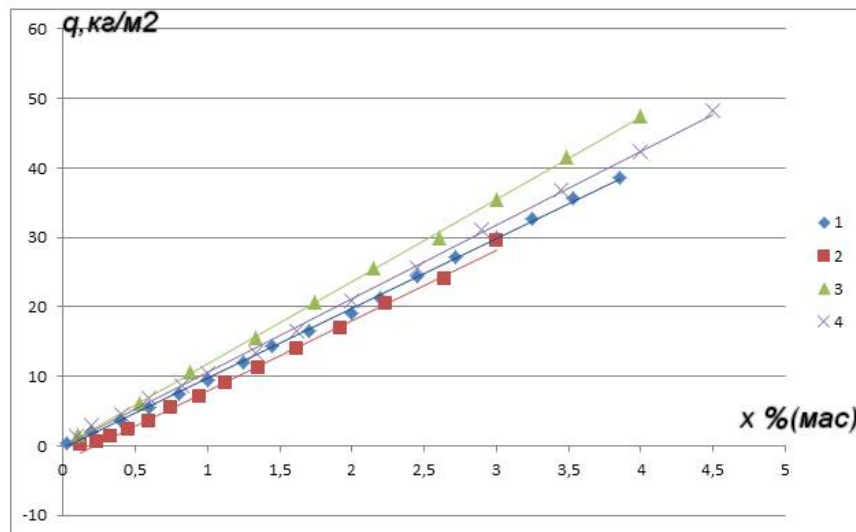


Рис. 5. Залежність концентрації органічних домішок в стічній воді від питомого навантаження мембран по органіці при очищення стічної води слідуючих виробництв: 1 – полістиролу, 2- полісульфона , 3 – хлор-органіки, 4 – полікарбоната

На рис. 5 приведені результуючі графічні залежності концентрації органічних домішок в стічній воді від питомого навантаження по органіці , які одержані на основі даних графіків рис. 2–4. Ці графічні залежності з невеликою похибкою можна описати рівнянням виду

$$x = kq, \tag{1}$$

де k - тангенс кута нахилу графічних ліній.

З рівняння (1) можна розрахувати середнє питоме навантаження мембран по органіці

$$q = \frac{X_{п} - X_{к}}{k} \tag{2}$$

де $X_{п}$ та $X_{к}$ – відповідно початкова та кінцева концентрація органічних домішок у стічній воді.

Поверхню мембранних елементів маємо змогу розрахувати по формулі:

$$F = \frac{X_{п}V}{q}, \tag{3}$$

де V – об'ємна витрата стічної води.

Як видно з проведених досліджень, перші 6 годин очистки зі стічної води забирається 65÷70% органічних домішок. Для того, щоб зменшити час очищення стічної води, необхідно в два рази зменшити поверхню мембранних елементів, тобто застосувати в технологічній схемі ще один мембранний апарат з меншою поверхнею. Що дасть можливість збільшити проникність мембран та їх питоме навантаження по органіці. Схема такої установки показана на рис.б.

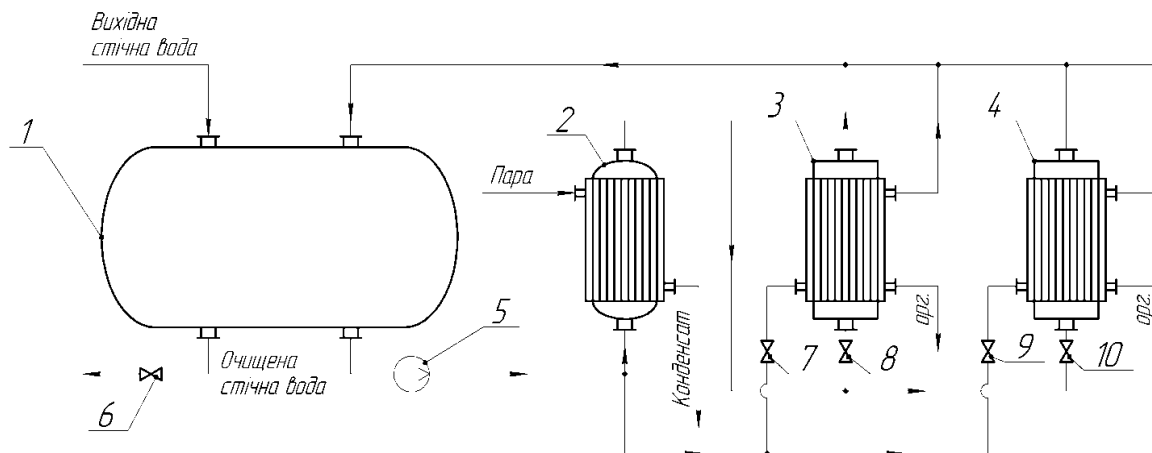


Рис. 6. Схема двохстадійної первапоративної мембранної установки: 1- смінь; 2 – теплообмінник; 3,4 – первапоративні мембранні апарати; 5 – насос; 6 – 10 вентилі

Установка працює таким чином, як і установка зображена на рис. 1, з тією лише різницею, що після 6 годин очистки відключається мембранний апарат 3 і підключається мембранний апарат 4.

Висновки.

Запропонована очистка стічної води з використанням мембранних апаратів з малою поверхнею масообміну, що дозволить провести більш глибоку очистку стічної води.

З графічних залежностей, які одержані в результаті проведених досліджень, отримано рівняння, яке дає можливість розрахувати кінцеву концентрацію органічних речовин в стічній воді і також розрахувати загальну поверхню мембранних елементів. Запропонована двостадійна мембранна установка для очищення стічної води, на якій можна повести більш глибоке очищення.

Перелік посилань.

1. ДСТУ 2569-94. Водопостачання і каналізація. Терміни та визначення [Електронний ресурс]. – Введ. 1995-07-01. – К.: НИИКИ ГХ, 1994. – 15 с. – Режим доступу: <http://document.org.ua/docs/t doc21.php>
2. Апостолук, С.О. Промислова екологія [Текст]: навч. посіб. / С.О. Апостолук, В.С. Джигирей, А.С. Апостолук. – К.: Знання, 2005. – 474 с.
3. В. Шматько, В.Г. Екологія і організація природоохоронної діяльності [Текст]: навч. посіб. для студ. ВНЗ. / В.Г. Шматько. – К.: КНТ, 2008. – 303 с.
4. Ветошкин, А.Г. Теоретические основы защиты окружающей среды [Текст]: учеб. пособие / А.Г. Ветошкин. – М.: Абрис, 2012. – 397 с.
5. Буртная, И.А. Полимерные мембраны для первапорационных процессов очистки сточных вод [Текст] / И.А. Буртная, Д.В. Литвиненко // Publishing house Education and Science s.r.o. – 2011. – Т.10. – с. 96-98
6. Новый справочник химика и технолога. Процессы и аппараты химических технологий. Ч.II [Текст] – СПб.: НПО «Профессионал», 2006. – 916 с.
7. Дытнерский, Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии. Часть 2. Массообменные процессы и аппараты [Текст] / Ю.И. Дытнерский – М.: Химия, 1995. – 368 с.
8. Брык, М.Т. Мембранная технология в пищевой промышленности [Текст] / М.Т. Брык, В.Н. Голубев, А.П. Чагаровский. – К.: «Урожай», 1991. – 224с.
9. Поляков, А.М. Некоторые аспекты первапорационного разделения жидких смесей. Часть 1 [Текст] / А.М. Поляков // ВИНТИ РАН, Информационно-аналитический журнал "Мембраны". – 2004. – №4 (24). – с.29-44.