

ПРИМЕНЕНИЕ МЕМБРАННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНОПРОИЗВОДСТВ

Д. О. Абоносимов, С. И. Лазарев

*Кафедра «Прикладная геометрия и компьютерная графика»,
ФГБОУ ВПО «ТГТУ»; geometry@mail.nnn.tstu.ru*

Ключевые слова и фразы: гальваническое производство; мембрана; обратный осмос; разделение; раствор; установка.

Аннотация: Рассмотрены проблемы и основные методы очистки сточных вод гальванопроизводств. Обосновано преимущество мембранных методов и приведена их классификация. Проанализированы основные кинетические характеристики баромембранного разделения растворов, к которым относятся диффузионная, гидродинамическая проницаемости и коэффициент задержания. Оценено влияние концентрации, температуры и давления на основные кинетические характеристики баромембранного разделения растворов. Приведены сопутствующие явления, присущие обратноосмотическому разделению растворов, такие как концентрационная поляризация, осадкообразование и изменение структуры мембраны. Представлена перспектива развития электробаромембранных методов разделения растворов.

Охрана и рациональное использование водных ресурсов представляет собой весьма многогранную проблему, решением которой занимаются инженерно-технические работники различных специальностей. При использовании в технологических процессах вода загрязняется различными органическими и минеральными веществами, в том числе токсичными и ядовитыми, способными уничтожить в определенных условиях биологическую жизнь в естественных водах или сооружениях очистки коммунальных сточных вод.

Гальваническое производство является одним из наиболее опасных источников загрязнения окружающей среды, главным образом поверхностных и подземных водоемов, ввиду образования большого объема сточных вод, содержащих вредные примеси тяжелых металлов, неорганических кислот и щелочей, поверхностно-активных веществ и других высокотоксичных соединений.

Попадание неочищенных или недостаточно очищенных сточных вод и других видов отходов, содержащих цветные металлы, в водные объекты наносит ущерб народному хозяйству и окружающей природе не только из-за потерь используемых в производстве металлов, но и вследствие огромного негативного воздействия на окружающую среду. Одним из путей решения данной проблемы является создание малоотходных и безотходных экологически безопасных технологических процессов нанесения гальванических покрытий и очистки сточных вод, при которых достигается минимальный расход цветных металлов и наименьшее негативное воздействие на окружающую природную среду.

По технологическим процессам и, следовательно, применяемому оборудованию, методам очистки сточных вод гальванического производства можно дать следующую классификацию:

- механические/физические (отстаивание, фильтрация, выпаривание);
- химические (реагентная обработка);
- коагуляционно-флотационные (флотация, флокуляция, коагуляция);
- электрохимические (электрофлотация, электродиализ, электролиз);
- сорбционные (сорбционные и ионообменные фильтры);
- мембранные (ультра- и нанофильтрация, обратный осмос, электродиализ);
- биологические [1].

При значительных объемах промышленных сточных вод на очистных сооружениях целесообразно применять электрохимические и мембранные методы очистки воды, а общую систему очистки сточных вод создавать, комбинируя технологии: предварительную реагентную обработку, электрофлотацию, фильтрацию, сорбцию, мембранное концентрирование, вакуумное выпаривание. При малом объеме производства предпочтение рекомендуется отдать локальным системам очистки на базе сорбционных, ионообменных и мембранных технологий.

Электрохимические методы очистки сточных вод гальванического производства обладают рядом преимуществ: простая технологическая схема при эксплуатации оборудования, удобство автоматизации его работы, сокращение производственных площадей под размещение очистных сооружений, возможность очистки сточных вод без предварительного разбавления, снижение солесодержания и уменьшение объема осадка, образующегося в процессе очистки.

На сегодняшний день мембранные системы являются одним из самых эффективных и качественных методов очистки сточных вод. Они являются наиболее продуктивными и представляют собой комплекс из особых полупроницаемых мембран, отделяющих фильтрат от очищаемой суспензии. Жидкая часть загрязненной субстанции проходит сквозь перегородку, а механические частицы задерживаются мембранным фильтром.

В отличие от традиционных методов (насыпные фильтры, аэрация, химобработка, обеззараживание), требующих больших площадей, многошаговой технологии обработки, большого штата эксплуатационного персонала, мембранные технологии имеют следующие преимущества:

- 1) компактность оборудования (например, один модуль ультрафильтрации диаметром 250 и длиной 1700 мм имеет производительность от 2,5 до 7 м³/ч);
- 2) простота наращивания мощностей ввиду модульной конструкции оборудования;
- 3) надежная барьерная фильтрация;
- 4) достаточно низкое энергопотребление;
- 5) возможность получения качественной фильтрации на одном шаге обработки воды (получение питьевой воды из поверхностной и подземной);
- 6) получение питьевой и индустриальной воды из морской;
- 7) минимальное использование химикатов;
- 8) возможность автоматизации процессов обработки и контроля качества воды;
- 9) бурно развивающаяся технология (появление химически стойких мембран).

Затраты на 1 м³ воды, обработанной с помощью мембранной технологии, по сравнению с традиционными методами неуклонно снижаются. Если десять лет назад они были в несколько раз больше, то в настоящее время не только сравнялись, но стали меньше.

Среди мембранных методов наиболее востребованными являются баромембранные процессы, в которых перенос вещества происходит под действием разности давлений. В их число, прежде всего, входят микро- и ультрафильтрация и обратный осмос [2 – 4].

Микрофильтрацию применяют для отделения растворителя от коллоидных или взвешенных микрочастиц, размер которых составляет 0,1...10,0 мкм. Рабочее давление 0,03...0,10 МПа. Метод эффективен для подготовки жидкостей перед проведением процессов обратного осмоса и ультрафильтрации.

Ультрафильтрация – процесс мембранного разделения растворов высоко- и низкомолекулярных соединений (размер частиц 0,001...0,020 мкм; давление 0,1...1,0 МПа), а также их фракционирования и концентрирования – применяется, когда молекулярная масса растворенных компонентов намного больше молекулярной массы растворителя (например, выделение альбумина и других белков из плазмы крови).

Обратный осмос – баромембранное разделение истинных растворов (размер частиц 0,0001...0,0010 мкм; давление 3,0...10,0 МПа) – широко используется для обессоливания растворов и получения особо чистой воды, в промышленности применяется с 1962 г., когда С. Лозб и С. Соурираджан получили асимметричные ацетилцеллюлозные мембраны, состоящие из тонкого и плотного активного слоя с узкими порами и толстого слоя с широкими порами. Поскольку фактической является толщина активного слоя анизотропной мембраны, поток через нее значительно больше, чем через однородную изотропную мембрану.

Сравнительно недавно арсенал баромембранных методов пополнила промежуточная между ультрафильтрацией и обратным осмосом *нанофильтрация* (размер удерживаемых частиц порядка 1 нм; давление 0,8...3 МПа). Нанофильтрационные мембраны, появившиеся в конце XX в., успешно разделяют моновалентные ионы от ди- и поливалентных. Нанофильтрация применяется для очистки водных растворов от органических веществ и минеральных примесей на стадиях, предшествующих финишной очистке воды ионным обменом или электродиализом [5].

Наиболее важными кинетическими характеристиками, определяющими скорость массопереноса в баромембранных процессах, являются следующие: диффузионная, гидродинамическая проницаемость и коэффициент задержания.

Многие вопросы диффузионной проницаемости в мембранах объясняются исходя из общих положений диффузии в полимерных системах. Величина диффузионной проницаемости зависит от типа полимерной матрицы мембраны, видов растворителя и растворенного вещества, концентрации и температуры раствора. Зависимости коэффициента диффузионной проницаемости от концентрации раствора $K_2Cr_2O_7$ представлены на рис. 1.

Гидродинамическая проницаемость (водопроницаемость) мембран оценивается объемом жидкости, прошедшей через единицу поверхности мембраны за единицу времени при единичном перепаде давления.

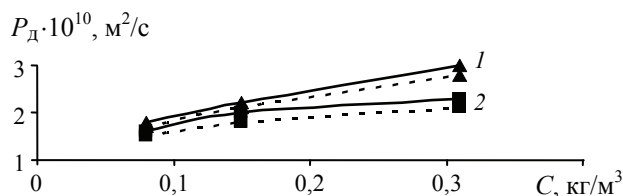


Рис. 1. Зависимость коэффициента диффузионной проницаемости P_d от концентрации C раствора $K_2Cr_2O_7$:
1 – МГА-95; 2 – МГА-95П (сплошные линии – эксперимент; пунктирные – расчет)

Особенности водопроницаемости молекул воды в полимерных материалах связаны, во-первых, с малыми размерами индивидуальной молекулы воды, что обеспечивает ее проницаемость даже в плотных гидрофобных материалах; во-вторых, взаимодействия между молекулами воды приводят к образованию кластеров из молекул воды в полимерных мембранах, что также влияет на величину проницаемости; в-третьих, взаимодействия молекул воды с гидрофильными группами полимерной матрицы обуславливают высокое влагосодержание, что определяет повышенную водопроницаемость.

На величину водопроницаемости при разделении растворов влияет давление, под которым находится разделяемый раствор, температура раствора, концентрация растворенных веществ в растворе и природа растворенного вещества.

Водопроницаемость мембраны связана с движущей силой процесса разделения уравнением [2]

$$G = \alpha(P - \Delta\pi), \quad (1)$$

где α – коэффициент гидродинамической проницаемости; P – давление над мембранной; $\Delta\pi$ – перепад осмотического давления в растворах по обе стороны мембраны.

С повышением давления водопроницаемость через полупроницаемые мембраны возрастает [2, 3]. Температура также влияет на гидродинамическую проницаемость при обратном осмосе. В рабочем диапазоне температур водопроницаемость с повышением температуры возрастает, дальнейшее повышение температуры разделяемого раствора приводит к резкому снижению гидродинамической проницаемости.

В значительной степени на водопроницаемость мембран оказывает влияние величина концентрации растворенного вещества. С повышением концентрации гидродинамическая проницаемость падает [3]. Чаще всего при инженерных расчетах (определение рабочей площади мембраны) используют экспериментальные данные по гидродинамической проницаемости (водопроницаемости) в зависимости от ряда факторов (давления, температуры, скорости течения раствора и вида растворенного вещества). На рисунке 2 представлена зависимость коэффициента гидродинамической проницаемости мембраны МГА-95 от температуры и скорости течения раствора $K_2Cr_2O_7$.

Основным из наиболее важных параметров процесса обратного осмоса является коэффициент задержания, который зависит от следующих факторов: типа системы «мембрана – раствор», давления, температуры, концентрации и гидродинамики процесса [2 – 4].

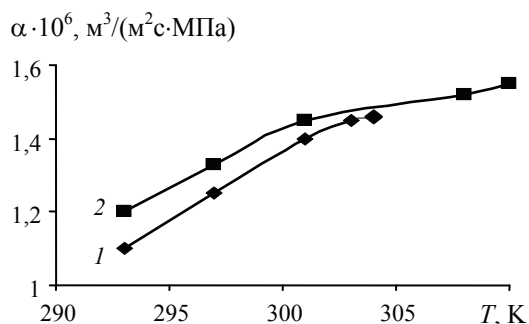


Рис. 2. Зависимость коэффициента гидродинамической проницаемости мембраны МГА-95 от температуры T и скорости течения раствора $K_2Cr_2O_7$, м/с:
1 – 0,08; 2 – 0,13

Для расчета коэффициента задержания использовалась модифицированная формула Б. В. Дерягина, Н. В. Чураева, Г. А. Мартынова, В. М. Старова [6], которая получена на основе теории конвективной диффузии,

$$K = 1 - \frac{1}{1 + (\gamma - 1) \left[1 - \exp\left(-\frac{vh}{D_m}\right) \right] \exp\left(-\frac{v\delta}{D_0}\right)}, \quad (2)$$

где D_m , D_0 – коэффициенты диффузии в мембране и свободном объеме соответственно, зависящие от концентрации растворенного вещества и температуры раствора; γ – величина, учитывающая сорбционные свойства мембраны, $\gamma = 1/k$, k – коэффициент распределения, определяемый при исследовании сорбции обратноосмотических мембран; h – толщина мембраны; v – скорость фильтрации; δ – толщина ламинарного подслоя раствора у поверхности мембраны.

Из сопутствующих явлений, присущих обратноосмотическому разделению растворов, следует выделить концентрационную поляризацию, осадкообразование и изменение структуры мембраны.

Концентрационная поляризация (КП) в ультрафильтрационном, обратноосмотическом разделении оценивается величиной, называемой уровнем концентрационной поляризации

$$\Gamma = \frac{\bar{C}}{C}, \quad (3)$$

где \bar{C} , C – концентрации растворенного вещества соответственно у поверхности мембраны и в растворе.

В процессе обратного осмоса величина концентрационной поляризации всегда больше единицы, что является отрицательным фактором, поскольку она вызывает повышение концентрации растворенных веществ около поверхности мембраны [2, 3]. Это обстоятельство обуславливает рост концентрации растворенного вещества в пермеате и создает возможность образования осадков на поверхности мембраны. Концентрационная поляризация также повышает осмотическое давление и снижает движущую силу процесса, что ведет к уменьшению производительности разделения.

Несмотря на многочисленные оценки влияния концентрационной поляризации на тот или иной процесс, следует заметить, что при разработке конкретного процесса обратного осмоса необходима количественная экспериментальная проверка этих оценок.

Влияние КП необходимо учитывать в расчетах, так как это явление сильно отражается на основных кинетических характеристиках процесса разделения. На рисунке 3 приведены зависимости значений КП от рабочего давления по длине межмембранного канала для раствора $K_2Cr_2O_7$.

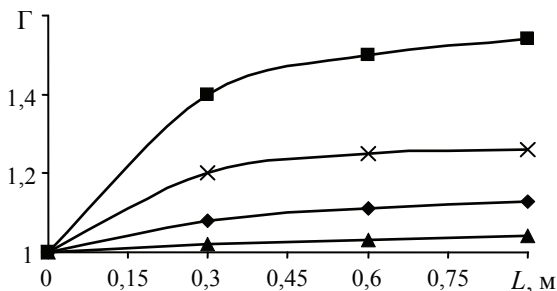


Рис. 3. Зависимость концентрационной поляризации от длины канала для раствора $K_2Cr_2O_7$ при $C_{исх} = 0,014 \text{ кг/м}^3$ и рабочих давлениях, МПа: \blacktriangle – 1; \blacklozenge – 2; \times – 3; \blacksquare – 4

В результате изучения влияния различных полей на процессы ультрафильтрации и обратного осмоса предложены и разработаны новые методы разделения водных растворов. Электроультрафильтрация и электроосмофильтрация (электробаромембранные процессы) – мембранные процессы, происходящие при одновременном воздействии градиентов давления и электрического потенциала.

Основными параметрами, влияющими на изменение, усиление и дополнение потоков как растворителя, так и растворенного вещества, в основном являются движущие силы процесса (давление, разность электрического потенциала и концентрации), а также состав раствора (компонентный, подкисление и предварительная обработка), режимные параметры и специальные виды обработки поверхности мембраны.

Электробаромембранная технология – новое, интенсивно развивающееся направление химической промышленности, которое находится в начале пути своего становления. Основные преимущества электробаромембранной технологии связаны с экологичностью, безреагентностью, малой металло- и энергоемкостью, простотой конструктивного оформления и возможностью концентрирования и выделения из растворов веществ, особенно сложных органических электролитов. Однако применение электробаромембранных методов сдерживается малоизученностью кинетики процесса массопереноса, его математического описания, отсутствием аппаратов для реализации этих методов.

В электробаромембранных процессах, помимо молекулярных явлений переноса (потоков растворителя и растворенного вещества), протекают электрохимические процессы на катоде и аноде. Катод или отрицательно заряженный электрод в электробаромембранных процессах являются источником электронов [7].

Выводы.

1. Представлены основные методы очистки сточных вод и обосновано преимущество мембранных методов.
2. Проанализированы основные кинетические характеристики баромембранного разделения растворов.
3. Показана перспектива развития электробаромембранных методов разделения растворов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания № 1222 от 30.01.2014 в сфере научной деятельности ТГТУ.

Список литературы

1. Виноградов, С. С. Экологически безопасное гальваническое производство / С. С. Виноградов ; под ред. проф. В. Н. Кудрявцева. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Глобус, 2002. – 352 с.
2. Дытнерский, Ю. И. Баромембранные процессы / Ю. И. Дытнерский. – М. : Химия, 1986. – 272 с.
3. Мулдер, М. Введение в мембранную технологию / М. Мулдер ; под ред. Ю. П. Ямпольского, В. П. Дубяги. – М. : Мир, 1999. – 513 с.
4. Шапошник, В. А. Мембранные методы разделения смесей веществ / В. А. Шапошник // Сорос. образоват. журн. – 1999. – № 9. – С. 27 – 32.
5. Дубяга, В. П. Нанотехнологии и мембраны / В. П. Дубяга, И. Б. Бесфамильный // Мембраны. – 2005. – № 3. – С. 11 – 16.
6. Лазарев, К. С. Исследование кинетических коэффициентов обратноосмотического разделения растворов на мембранах МГА-95, МГА-100, ОПМ-К /

К. С. Лазарев, С. В. Ковалев, А. А. Арзамасцев // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2011. – Т. 17, № 3. – С. 726 – 734.

7. Лазарев, С. И. Методы электробаромембранного разделения растворов : учеб. пособие / С. И. Лазарев. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2007. – 84 с.

Application of Membrane Technology in Wastewater Treatment of Electroplating Industry

D. O. Abonosimov, S. I. Lazarev

*Department "Applied Geometry and Computer Graphics", TSTU;
geometry@mail.nnn.tstu.ru*

Key words and phrases: electroplating industry; installation; membrane; reverse osmosis; separation; solution.

Abstract: This paper considers the problem of wastewater treatment in electroplating industry. The basic methods of wastewater treatment and reasonable advantage of membrane methods have been described. The classification of membrane methods has been made. The main kinetic characteristics of baromembrane separation solutions, which include diffusion, hydrodynamic permeability coefficient and detention, have been considered. The effect of concentration, temperature and pressure on the main kinetic characteristics of baromembrane separation solutions has been assessed. Related phenomena inherent in the reverse osmosis separation solutions, such as concentration polarization, sedimentation and changes in the structure of the membrane have been shown. A perspective development of electro-baromembrane methods of solution separation has been outlined.

References

1. Vinogradov, S. S. *Ekologicheskii bezopasnoe gal'vanicheskoe proizvodstvo* (Environmentally safe galvanic production), Moscow: Globus, 2002, 352 p.
2. Dytnerkii Yu.I. *Baromembrannye protsessy* (Baromembrane processes), Moscow: Khimiya, 1986, 272 p.
3. Mulder M. *Vvedenie v membrannuyu tekhnologiyu* (Introduction to membrane technology), Moscow: Mir, 1999, 513 p.
4. Shaposhnik V.A. *Sorosovskii obrazovatel'nyi zhurnal*, 1999, no. 9, pp. 27-32.
5. Dubyaga V.P., Besfamil'nyi I.B. *Membrany*, 2005, no. 3, pp. 11-16.
6. Lazarev K.S., Kovalev S.V., Arzamastsev A.A. *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2011, vol. 17, no. 3, pp. 726-734.
7. Lazarev S.I. *Metody elektrobaromembrannogo razdeleniya rastvorov* (Solutions electropherotyping separation methods), Tambov: Izdatel'stvo Tambovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta, 2007, 84 p.

Anwendung der Membrantechnologien in der Reinigung der Abwässer der galvanischen Produktionen

Zusammenfassung: Es ist das Problem der Reinigung der Abwässer der galvanischen Produktionen betrachtet. Es sind die Hauptmethoden der Reinigung der Abwässer vorgestellt und es ist der Vorteil der Membranmethoden rechtfertigt. Es ist

die Klassifikation der Membranmethoden gebracht. Es sind die kinetischen Hauptcharakteristiken der Druckmembranteilungen der Lösungen betrachtet, zu denen die Diffusionen, hydrodynamischen Durchdringlichkeiten und den Koeffizienten der Festnahme gehören. Es ist der Einfluss der Konzentration, der Temperatur und des Drucks auf die kinetischen Hauptcharakteristiken der Druckmembranteilungen der Lösungen bewertet. Es sind die begleitenden Erscheinungen, die der rückosmotischen Teilung der Lösungen eigen sind, solche wie die Konzentrationspolarisation, die Niederschlagbildung und die Veränderung der Struktur der Membran, angeführt. Es ist die Perspektive der Entwicklung der elektrischen Druckmembranmethoden der Teilung der Lösungen dargelegt.

Application des technologies de membrane dans le traitement de l'eau usée dans les industries galvaniques

Résumé: Est examiné le problème du traitement de l'eau usée dans les industries galvaniques. Sont présentées les méthodes essentielles du traitement de l'eau usée et est prouvé l'avantage de celles de membranes. Sont examinées les principales caractéristiques cinétiques de la division barométrique des solutions. Est évaluée l'influence de la concentration, de la température et de la pression sur les principales caractéristiques de la division barométrique des solutions. Sont cités les phénomènes accompagnants comme polarisation de la concentration, formation des sédiments et changement de la structure de la membrane. Est présentée la perspective du développement des méthodes barométriques de la division des solutions.

Авторы: *Абоносимов Дмитрий Олегович* – аспирант кафедры «Прикладная геометрия и компьютерная графика»; *Лазарев Сергей Иванович* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Прикладная геометрия и компьютерная графика», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

Рецензент: *Баронин Геннадий Сергеевич* – доктор технических наук, профессор кафедры «Техническая механика и детали машин», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».
