

УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ПРОМЫВНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА ПИГМЕНТОВ АЛОГО, ЖЕЛТОГО И ОРАНЖЕВОГО

Н. В. Алексеева¹, В. Ю. Литницкий¹, А. Я. Куликов²

*Кафедра «Технологические процессы, аппараты и техносферная безопасность»,
ФГБОУ ВО «ТГТУ» (1); ПАО «Пигмент» (2), г. Тамбов, Россия;
alexejewa.nadja@gmail.com*

Ключевые слова: водный раствор; концентрация; пермеат; пигмент; производительность модуля; разделение; ультрафильтрация.

Аннотация: Проведен анализ технологии производства пигментов алого Ж, желтого кроющего 2 «З» и оранжевого Ж на ПАО «Пигмент». Рассмотрена задача уменьшения количества сточных вод путем очистки промывных вод технологической линии и возврата очищенной воды в производство. Большую часть сточных вод производства пигментов представляют собой промывные воды со стадии промывки суспензии, содержащие в своем составе неорганические водорастворимые и органические нерастворимые компоненты. В настоящее время неорганические компоненты удаляются из промывных вод с помощью обратноосмотического разделения. Возникает необходимость предварительной подготовки промывных вод перед обратноосмотическим разделением в целях удаления органических компонентов. Для этого исследован процесс ультрафильтрационного разделения водных растворов, содержащих органические компоненты – пигменты алый, желтый или оранжевый. Разработана лабораторная установка и проведены экспериментальные исследования зависимости проницаемости и селективности мембран от расхода исходной смеси и рабочего давления. Предложены рекомендации для проведения процесса предварительного ультрафильтрационного разделения.

Развитие промышленных предприятий, увеличение объемов производства и расширение номенклатуры производимой продукции неизменно влечет за собой увеличение объемов образующихся отходов. Проблеме очистки жидких отходов производства – сточных вод посвящено много исследований [1 – 4]. Большое количество проведенных работ обусловлено широким спектром количественного и качественного состава сточных вод. Каждое конкретное предприятие характеризуется своими уникальными сточными водами. Часто по составу сточных вод можно определить предприятие, откуда они были сброшены.

Наиболее опасными с точки зрения загрязнения окружающей среды являются химические производства, к которым относится тамбовское предприятие ПАО «Пигмент». Основными продуктами данного предприятия являются красители и пигменты, производство которых характеризуется большим количеством потребляемой воды и сливаемых сточных вод. Организация процесса очистки сточных вод с последующим возвратом очищенной воды в производство позволит сократить водопотребление предприятия и уменьшить количество сбрасываемых сточных вод.

Водопотребление стадии промывки производства пигментов

Пигмент	Наименование компонента	Масса, кг	Количество вещества, моль	Объем, дм ³ (л)
Алый Ж	Суспензия пигмента	40 652,6	3,3637	40 000,0
	Вода на промывку	150 000,0		150 000,0
Желтый кроющий 2 «3»	Суспензия пигмента	40 913,0	2,84	40 000,0
	Вода на промывку	67 035,0		67 035,0
Оранжевый Ж	Суспензия пигмента	30 868,7	1,5084	29 900...30 000
	Вода на промывку	18 420,4		18 420,4

Анализ технологии производства пигментов представлен в табл. 1. Значительное количество воды потребляется на стадии промывки суспензии. Полученные промывные воды представляют собой водные растворы солей – побочных продуктов стадии синтеза и пигментов, прошедших через фильтрующие элементы. Очистка этих вод и возврат их в производство позволило бы предприятию уменьшить расходы на воду и сократить объемы стоков.

В производстве пигментов состав питающей воды должен соответствовать артезианской [5]. Для получения воды такого качества используется обратноосмотическая очистка, требующая предварительной подготовки промывных вод [6]. Целью предварительной обработки является удаление из водных растворов крупных молекул пигментов, присутствие которых в растворе снижает эффективность обратноосмотического разделения.

На рисунке 1 представлены структурные формулы исследуемых пигментов. Очевидно, что молекулярные массы исследуемых пигментов превосходят

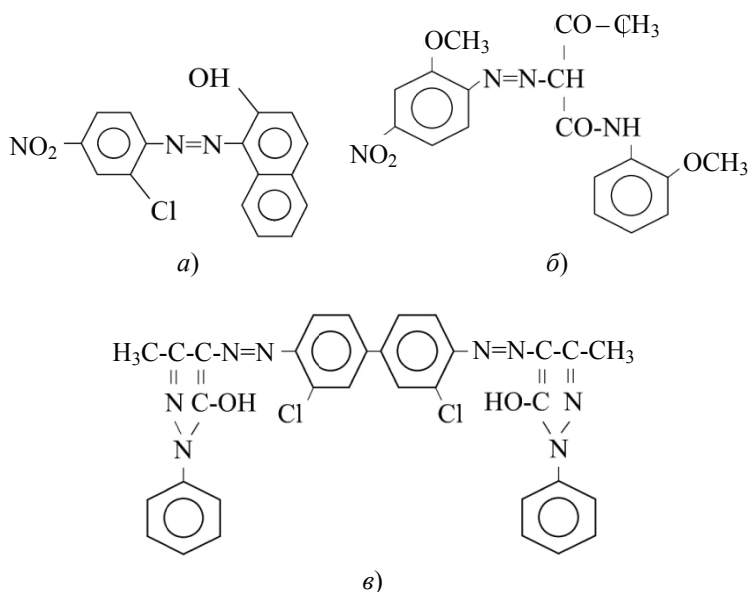


Рис. 1. Структурные формулы пигментов:

а – пигмент алый Ж (эмпирическая формула $C_{16}H_{10}O_3N_3Cl$; молярная масса 327,5 кг/кмоль); б – пигмент желтый кроющий 2 «3» (эмпирическая формула $C_{18}H_{18}N_4O_6$; молярная масса 386,0 кг/кмоль); в – пигмент оранжевый Ж (молярная масса 623,0 кг/кмоль)

300 кг/кмоль, что позволяет использовать в качестве предварительной обработки ультрафильтрационную очистку на трубчатых элементах типа БТУ 05/2 производства компании «Владипор».

Для приготовления модельного раствора промывных вод суспензия пигмента разводилась водой, отфильтровывалась на фильтровальной бумаге и затем к фильтрату добавлялась вода до содержания пигмента, соответствующего промышленным образцам.

Экспериментальные исследования проводились на лабораторной ультрафильтрационной установке, содержащей один трубчатый мембранный элемент типа БТУ 05/2, материал мембраны – ацетат целлюлозы – нанесен на внешнюю поверхность трубки.

Общий вид и схема экспериментальной установки показаны на рис. 2.

Исследуемый раствор из емкости 1 подается насосом 2 в мембранную ячейку 3. Расход подаваемого раствора контролируется с помощью ротаметра 4. Очищенная вода поступает в сборник пермеата 5. Регулировка расхода питающего раствора осуществляется с помощью вентиля 6, давления в мембранном модуле – вентилем 7. Для контроля рабочего давления установлен манометр 8. Мембранный модуль имеет стальной корпус из стали Х18Н10Т, внутри которого устанавливается трубчатая мембрана с наружным и внутренним диаметрами соответственно 10 и 6 мм и длиной 1000 мм. Один конец мембраны закрывается заглушкой, второй – устанавливается неподвижно в резиновой втулке и уплотняется поджатием втулки крышкой с клапаном для отвода пермеата.

Измерение концентрации пигмента в растворе осуществляется на фотоэлектрическом колориметре-нефелометре ФЭК-56М с точностью до $0,5 \cdot 10^{-9}$ кг пигмента/кг раствора.

В ходе проведения экспериментов исследовалось влияние рабочего давления и расхода исходного раствора на проницаемость и селективность мембранного модуля. Проницаемость оценивалась по объему V полученного пермеата в единицу времени, селективность – по концентрации пигмента C в полученном растворе. Рабочее давление изменялось в диапазоне 0,1...0,4 МПа, расход питающего раствора 0,035...0,11 л/с, что соответствует скорости движения разделяемого раствора в мембранном модуле 6,6...20,75 см/с. В результате проведенных исследований получены зависимости, представленные на рис. 3, из которых видно, что увеличение рабочего давления в модуле ведет к увеличению проницаемости модуля и уменьшению селективности. Увеличение расхода исходной смеси $V_{исх}$ приводит к снижению проницаемости и селективности

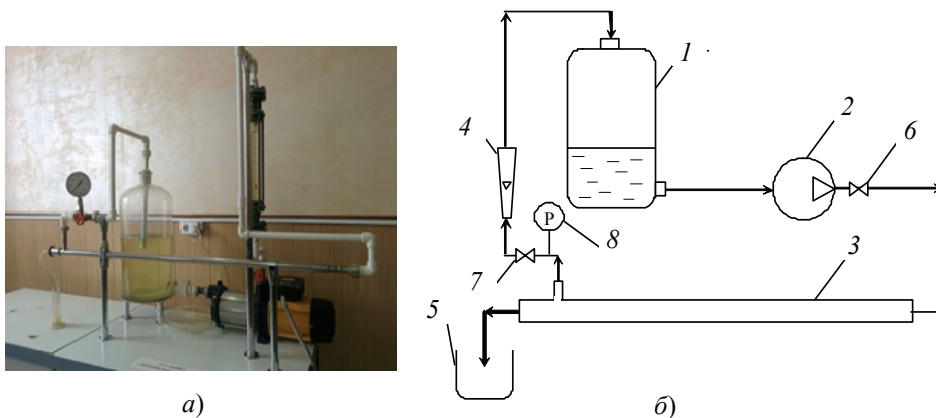


Рис. 2. Общий вид (а) и схема (б) экспериментальной установки

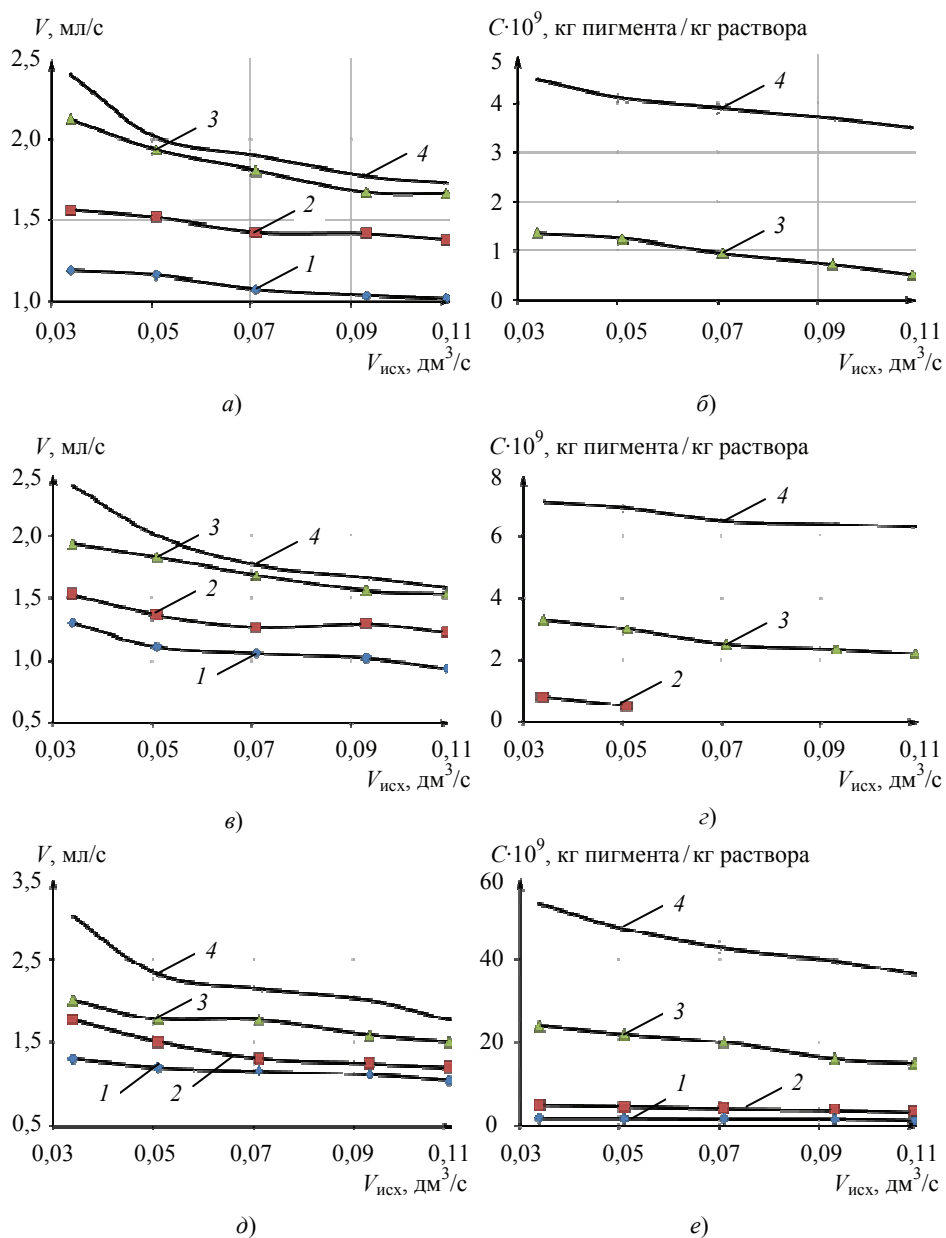


Рис. 3. Количество (а, в, д) и концентрация (б, г, е) пермеата в зависимости от расхода исходного раствора, содержащего пигменты оранжевый (а, б), желтый (в, г), алый (д, е) при различном рабочем давлении: 1 – 0,1 МПа; 2 – 0,2 МПа; 3 – 0,3 МПа; 4 – 0,4 МПа

мембранного элемента. Исследуемая область скоростей раствора соответствует переходному и турбулентному режиму течения раствора. Точка перехода из одного режима в другой наблюдается при расходе раствора 0,078 л/с.

Разделение раствора с пигментом оранжевым при давлении 0,1 и 0,2 МПа возможно с получением пермеата, не содержащего пигмент (пигмента в пермеате не обнаружен, кривые селективности для данных давлений отсутствуют). Раствор с пигментом желтым возможно полностью очищать от пигмента при давлении

0,1 МПа. При проведении разделения водного раствора, содержащего пигмент алый, результат полного удаления пигмента достигнут не был. Таким образом, для проведения предварительной очистки при максимальной производительности и отсутствии пигментов в пермеате на ультрафильтрационной мембране типа БТУ 05/2 следует проводить процесс при следующих условиях:

- $P = 0,2$ МПа (пигмент оранжевый Ж);
- $P = 0,1$ МПа (пигмент желтый кроющий);
- для разделения раствора пигмента алого Ж исследуемая мембрана не подходит и следует использовать другой тип мембран.

Полученные результаты можно объяснить различием в размере молекул пигмента. Пигмент алый Ж среди исследуемых имеет самую низкую молекулярную массу (327,5 кг/кмоль), а следовательно, и размер молекулы, сопоставимый с размером пор ультрафильтрационной мембраны. Для получения положительного результата очистки промывных вод производства пигмента алого Ж следует использовать мембраны с меньшим размером пор – нанофильтрационные.

Список литературы

1. Исследование процесса очистки сточных вод на ПАО «Пигмент» / Т. А. Сухорукова [и др.] // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2017. – Т. 23, № 1. – С. 129 – 134. doi: 10.17277/vestnik.2017.01.pp.129-134
2. Кинетические зависимости и технологическая эффективность электрохимического мембранного разделения сточных вод на предприятиях / О. А. Абоносимов [и др.] // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2017. – Т. 23, № 4. – С. 641 – 655. doi: 10.17277/vestnik.2017.04.pp.641-655
3. Абоносимов, Д. О. Применение мембранных технологий в очистке сточных вод гальванопроизводств / Д. О. Абоносимов, С. И. Лазарев // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2014. – Т. 20, № 2. – С. 306 – 313.
4. Рудобашта, С. П. Экспериментальное исследование процесса мембранной дистилляции при опреснении морской воды / С. П. Рудобашта, С. Ю. Махмуд / Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2010. – Т. 53, № 1. – С. 108 – 112.
5. ГОСТ 30813–2002 Вода и водоподготовка. Термины и определения. – Введ. 2004-01-01. – М. : Изд-во стандартов, 2002. – 22 с.
6. Исследование кинетических коэффициентов обратноосмотического разделения слабоминерализованных растворов сточных вод / А. М. Акулиничев [и др.] // Вестн. Тамб. ун-та. Серия: Естественные и технические науки. – 2014. – Т. 19, № 3. – С. 941 – 943.

Ultrafiltration Separation of Washing Water for Production of Scarlet, Yellow and Orange Pigments

N. V. Alekseeva¹, V. Yu. Litnitsky¹, A. Ya. Kulikov²

*Department of Technological processes, devices and technosphere safety, TSTU (1);
Pigment PJSC (2), Tambov, Russia; alexejewa.nadja@gmail.com*

Keywords: water solution; concentration; permeate; pigment; module performance; separation; ultrafiltration.

Abstract: The analysis of the technology of production of pigment scarlet Zh, yellow tinctorial 2Z and orange Zh at Pigment PJSC was carried out. The task of reducing the amount of wastewater by cleaning the washing water of the process line

and returning the treated water to production is considered. Most of the wastewater from the production of pigments is washing water from the stage of washing the suspension. Washing waters contain inorganic water-soluble components and organic insoluble components.

Currently, inorganic components are removed from the washing water by means of inter-osmotic separation. There is a need for preliminary preparation of washing water before reverse osmosis separation to remove organic components. To this end, the process of ultrafiltration separation of aqueous solutions containing organic components – scarlet, yellow or orange pigments — was investigated. A laboratory installation was developed and experimental studies of the dependence of permeability and selectivity on membranes on the flow rate of the initial mixture and the operating pressure were carried out. Recommendations for the process of preliminary ultrafiltration separation are proposed.

References

1. Sukhorukova T.A., Borshchev V.Ya., Mikhaylova L.G., Mikhaylova Ye.G., Osipov N.N. [Study of the process of wastewater treatment at Pigment PJSC], *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2017, vol. 23, no. 1, pp. 129-134, doi: 10.17277/vestnik.2017.01.pp.129-134 (In Russ., abstract in Eng.)
2. Abonosimov O.A., Kuznetsov M.A., Kovaleva O.A., Polikarpov V.M., Dmitriyev V.M. [Kinetic dependences and technological efficiency of electrochemical membrane separation of wastewater at enterprises], *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2017, vol. 23, no. 4, pp. 641-655, doi: 10.17277/vestnik.2017.04.pp.641-655 (In Russ., abstract in Eng.)
3. Abonosimov D.O., Lazarev S.I. [Application of membrane technologies in sewage treatment of galvanic production], *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2014, vol. 20, no. 2, pp. 306-313. (In Russ., abstract in Eng.)
4. Rudobashta S.P., Makhmud S.Yu. [Experimental investigation of the membrane distillation process in the desalination of seawater], *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Seriya: Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [Proceedings of the higher educational institutions. Series: Chemistry and Chemical Technology], 2010, vol. 53, no. 1, pp. 108-112. (In Russ.)
5. GOST 30813–2002. *Voda i vodopodgotovka. Terminy i opredeleniya* [Water and water treatment. Terms and Definitions], Moscow: Izdatel'stvo standartov, 2002, 22 p. (In Russ.)
6. Akulinichev A.M., Abonosimov O.A., Lazarev S.I., Krasnova A.V. [Investigation of the kinetic coefficients of the reverse osmosis separation of low-mineralized wastewater solutions], *Vestnik Tambovskogo universiteta. Seriya: Yestestvennyye i tekhnicheskiye nauki* [Tambov University Bulletin. Series: Natural and Technical Sciences], 2014, vol. 19, no. 3, pp. 941-943. (In Russ., abstract in Eng.)

Ultrafiltration-Trennung der Waschwässer bei der Herstellung von scharlachroten, gelben oder orangefarbenen Pigmenten

Zusammenfassung: Es ist die Analyse der Produktionstechnologie von scharlachroten Zh, gelben 2Z und orangefarbenen Zh Pigmenten auf PAG Pigment durchgeführt. Die Aufgabe, die Abwassermenge zu reduzieren, ist durch die Reinigung des Waschwassers der Prozesslinie und Rückführung des raffinierten Wassers in die

Produktion in Betracht gezogen. Das meiste Abwasser bei der Herstellung der Pigmente ist das Waschwasser aus der Stufe der Spülung der Suspension. Waschwässer enthalten in ihrer Zusammensetzung anorganische wasserlösliche Bestandteile und organische unlösliche Bestandteile. Derzeit werden anorganische Bestandteile mittels osmotischer Trennung aus dem Waschwasser entfernt. Es besteht die Notwendigkeit, das Waschwasser vor der umkehrosmotischen Trennung mit dem Ziel der Entfernung der organischen Bestandteile vorzubereiten. Zu diesem Zweck wurde der Prozess der Ultrafiltrationstrennung von wässrigen Lösungen mit organischen Bestandteilen – scharlachroten, gelben oder orangefarbenen Pigmenten - untersucht. Es ist eine Laboranlage entwickelt und experimentelle Untersuchungen zur Abhängigkeit der Permeabilität und Selektivität von Membranen von dem Verbrauch des Ausgangsgemisches und dem Betriebsdruck durchgeführt. Empfehlungen für das Verfahren der vorläufigen Ultrafiltrationstrennung sind vorgeschlagen.

Séparation par ultra filtration des eaux de lavage de la production des pigments pourpres, jaunes et orange

Résumé: Est effectuée une analyse de la technologie de production des pigments pourpres J, jaunes couvrants 23 et orange à l'entreprise «Pigment». Est examinée la question de la réduction de la quantité des eaux usées par le traitement des eaux de lavage et le retour de l'eau purifiée dans la production. La plupart des eaux usées de la production des pigments sont des eaux de lavage de l'étape du lavage de la suspension. Les eaux de lavage contiennent dans leur composition des composants hydrosolubles inorganiques et des composants insolubles organiques. À l'heure actuelle, les composants inorganiques sont retirés de l'eau de lavage par la séparation par osmose inverse. Il est nécessaire de préparer les eaux de lavage avant la séparation par osmose inverse afin d'éliminer les composants organiques. Pour cela, le processus de séparation par ultrafiltration des solutions aqueuses contenant des composants organiques – pigments pourpres, jaunes et orange a été étudié. Est élaborée une installation de laboratoire; sont citées les études expérimentales de la fonction de la perméabilité et de la sélectivité. Des recommandations ont été formulées pour le processus la séparation par ultrafiltration.

Авторы: *Алексеева Надежда Вячеславовна* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Технологические процессы, аппараты и техносферная безопасность»; *Литницкий Вячеслав Юрьевич* – магистрант, ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия; *Куликов Алексей Яковлевич* – главный инженер по промышленной безопасности и охране окружающей среды ПАО «Пигмент», г. Тамбов, Россия.

Рецензент: *Абоносимов Олег Аркадьевич* – доктор технических наук, профессор кафедры «Прикладная геометрия и компьютерная графика», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.