

Изобретение относится к области мембранной технологии и может быть использовано в технологических процессах, связанных с очисткой воды от органических веществ, ионизированных в водных растворах.

Известен способ очистки воды, основанный на явлении электроосаждения на мембранах органических веществ, ионизированных в водных растворах [1]. Очистку раствора от органических веществ проводят в электродиализном аппарате с ионообменными мембранами, непроницаемыми по отношению к органическим макроионам. Наложение внешнего электрического поля, вызывающего электромиграционный поток макроионов к поверхности мембраны, приводит к концентрированию органического вещества у поверхности мембраны с последующим его осаждением на поверхности мембраны. Известный способ позволяет очищать воду от органических веществ на 45 %. Далее следует регенерация ионообменной мембраны: при отключении электрического поля или смене полярности напряжения электроосажденное органическое вещество растворяется в исходном растворе или воде. Концентрация органического вещества в промывочном растворе зависит от интенсивности промывки и составляет примерно 1-2 г/л.

Известный способ очистки характеризуется невысокой степенью очистки раствора и малой степенью концентрирования органического вещества.

При решении вопроса о рекуперации органического вещества особенно важна предочистка воды, поступающей на мембранные аппараты. Так, содержание взвешенных веществ в исходной воде не должно превышать 2 мг/л [2].

Известно применение коагуляции в качестве метода предочистки сточных вод. При этом наряду со взвешенными веществами из воды удаляются и органические вещества до 30 %. К аналогичному результату приводит использование природных глин. При большом их расходе возможно удаление красителей на 85-100 % [1-2].

Анализ известных методов показывает, что для решения вопроса рекуперации органических веществ, в частности анионных красителей, при очистке окрашенных сточных вод целлюлозно-бумажной промышленности использовать известные способы на стадии предобработки нецелесообразно, т.к. наряду с вредными органическими примесями безвозвратно теряется ~ 30 % ценных компонентов-красителей.

Наиболее близким к изобретению по технической сущности и достигаемому эффекту является способ очистки воды [3], который реализуется в электромембранном аппарате с однотипными ионообменными мембранами и фильтрующей перегородкой из тканевого материала, разделяющей камеры очистки и концентрирования при градиенте давления, направленном противоположно электромиграционному потоку органического вещества через фильтрующую перегородку. Перед давлением на пористой перегородке ДР определяют из выражения

$$\Delta P = \frac{2 V}{K S} \left( - \frac{u^{\circ} E S}{V \ln \frac{C_{\text{вых}}}{C_{\text{исх}}}} + 1 \right),$$

где  $V$  - объемная скорость потока раствора, подаваемого на очистку, см<sup>3</sup>/с,  $S$  - рабочая поверхность мембраны, см<sup>2</sup>,  $K$  - коэффициент, пропорциональности, зависящий от гидродинамического сопротивления фильтрующей перегородки, см<sup>3</sup>/кгс·с,  $u^{\circ}$  - абсолютная подвижность органического иона красителей в интервале (4,5-8,0)·10<sup>-4</sup> см<sup>2</sup>/В·с,  $E$  - напряженность электрического поля в камере очистки, В/см,  $C_{\text{исх}}$  - исходная концентрация красителя, мг/л,  $C_{\text{вых}}$  - концентрация красителя в очищенном растворе, мг/л.

При очистке воды от красителя ( $C_{\text{исх}}=55$  мг/л) известным способом степень очистки воды составляет 67-100 %.

Степень концентрирования органического вещества оценивали как

$$\alpha = \frac{C_{\text{конц.}}}{C_{\text{исх.}}},$$

где  $C_{\text{конц.}}$  - концентрация красителя в камере концентрирования.

Пример (по прототипу).

К 10 л сточной воды бумажной фабрики, загрязненной анионным красителем - прямым красным светопрочным 2 С (ПКС2 С) ( $C_{\text{кр}}=55$  мг/л), мелким целлюлозным волокном, частицами наполнителя и клея ( $C_{\text{тв.ф.}}=100$  мг/л) добавляют 1 г порошка природного бентонита из расчета 1 г бентонита на 1 г тв. фазы и 2 мл раствора флокулянта - полиакриламида концентрацией 10 г/л. Смесь перемешивают и дают отстояться в течение 0,5 ч. Надосадочную жидкость отделяют от осадка декантацией. Концентрация взвешенных веществ снижается со 100 до 2 мг/л, концентрация красителя с 55 до 27 мг/л. Потери красителя составляют 52 %. Сточную воду после предочистки подвергают очистке в электромембранном аппарате с однотипными ионообменными мембранами и фильтрующей перегородкой из тканевого материала, установленной с зазором по отношению к мембранам. В качестве пористой диафрагмы использовали бязь артикул 247.

Зададим параметры работы аппараты: концентрация красителя на выходе из установки - 5 мг/л (ниже ПДК - 18 мг/л), напряженность электрического поля в камере очистки  $E=40$  В/см, объемный поток раствора, подаваемого на очистку, - 0,18 см<sup>3</sup>/с, величина  $K = 0,012$  см<sup>3</sup>/кгс·с., абсолютная подвижность иона ПКС 2С  $u^{\circ}=7,3 \cdot 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/В·с. Рабочая поверхность диафрагмы  $S=10$  см<sup>2</sup>.

По формуле рассчитываем требуемый перепад давления на фильтрующей перегородке

$$\Delta P = \frac{2 \cdot 0,18 (7,3 \cdot 10^{-4} \cdot 10 \cdot 40)}{0,012 \cdot 10} + 1 = 0,135 \text{ кгс/см}^2.$$

Создаем на пористой диафрагме перепад давления 0,135 кгс/см<sup>2</sup>. Концентрация красителя в очищенном растворе составляет 3 мг/л. Концентрация красителя в камере концентрирования составляет 4000 мг/л. Степень очистки раствора

$$\Pi = \frac{27 - 3}{27} \cdot 100 = 89\%.$$

Степень концентрирования красителя

$$\alpha = \frac{4000}{27} = 148.$$

Таким образом, известный способ характеризуется низкой степенью концентрирования красителя.

Степень концентрирования красителя существенно зависит от соотношения потоков раствора в камере очистки ( $V_{оч}$ ) и камере концентрирования ( $V_k$ ). В условиях экспериментов увеличение значения  $V_{оч}/V_k$  при постоянной плотности тока сопровождается линейным увеличением концентрации красителя в камере концентрирования  $C_k$  до 5 г/л. Дальнейшее увеличение концентрации красителя в камере концентрирования приводит к обратному переносу красителя из концентрата в диализат. При этом резко падает степень очистки раствора. Так, при исходной концентрации красителя ПКС 2 С 27 мг/дм<sup>3</sup> и достижении степени концентрирования

$$\alpha = \frac{5000}{27} = 185 \quad (C_k=500 \text{ мг/дм}^3) \text{ концентрация красителя в очищенном растворе составляет } 20 \text{ мг/л.}$$

Степень очистки раствора

$$\eta = \frac{27 - 20}{27} \cdot 100 = 26\%.$$

Таким образом, недостатком известного способа является безвозвратная потеря (~50 %) красителя в процессе предочистки и низкая степень концентрирования красителя (148).

Задачей настоящего изобретения является разработка способа очистки воды от органических веществ в электромембранном аппарате с предочисткой, обеспечивающего повышение степени концентрирования органического вещества при достижении высокой степени очистки воды с последующей рекуперацией органического вещества. Этот результат достигается за счет направления на электромембранный аппарат сточной воды, очищенной от взвешенных частиц, но при сохранении исходной концентрации органического вещества, и за счет создания условий концентрирования органических веществ, предотвращающих их перенос из камеры концентрирования.

Поставленная задача решается способом очистки воды от органических веществ, включающим предочистку и последующую обработку в аппарате с односторонними ионообменными мембранами и фильтрующими перегородками, установленными с зазором по отношению к мембранам при градиенте давления, направленном противоположно электромиграционному потоку органического вещества через фильтрующую перегородку, в котором, согласно изобретению, предочистку ведут с использованием бентонита, обработанного при комнатной температуре (0,4-0,6)М раствором хлористоводородной кислоты при соотношении твердой и жидкой фаз соответственно 1:(3-5), а обработку ведут в аппарате, снабженном дополнительной тканой фильтрующей перегородкой, установленной на расстоянии 1-5 мм от основной фильтрующей перегородки.

Использование бентонита, обработанного хлористоводородной кислотой в процессе предочистки, обеспечивает удаление взвешенных веществ до норм, соответствующих ПДК воды, поступающей на мембранные аппараты. При этом не происходит сорбция анионных красителей на обработанном бентоните вследствие удаления активных примесей  $Fe_2O_3$  и  $Al_2O_3$  из его состава. Это позволяет предотвратить потерю красителя (до 30 %) и вернуть его в технологический цикл.

Установка дополнительной тканевой фильтрующей перегородки на расстоянии 1-5 мм от основной фильтрующей перегородки приводит к снижению перепада концентраций органического вещества между камерами очистки и концентрирования. При этом исключается выброс концентрата красителя в камеру очистки за счет обратной диффузии. Это позволяет увеличить степень концентрирования органического вещества при сохранении высокой степени очистки раствора от органических веществ.

Способ реализуется следующим образом.

В реактор с мешалкой подают окрашенную сточную воду бумажной фабрики, добавляют предварительно обработанный хлористоводородной кислотой при комнатной температуре бентонит из расчета 1 г сухого бентонита на 1 г твердой фазы, находящейся в виде взвесей в стоке, и 2-3 мг/дм полиакриламида. Смесь перемешивают в течение 0,5-1 ч. На досадочную жидкость отделяют от осадка декантацией и направляют для дальнейшей очистки в электромембранный аппарат. Предварительную обработку бентонита производят в реакторе с мешалкой, в который добавляют 0,4-0,6 М раствор хлористоводородной кислоты до соотношения твердой и жидкой фаз  $t:j=1:(3-5)$ . Смесь перемешивают в течение 2-4 часов при температуре 18-25°C и отстаивают в течение 0,5-1 часа. Осадок три раза отмывают водой при соотношении  $t:j=1:4-1:5$ . Надосадочную жидкость отделяют от осадка декантацией. Полученный таким образом осадок используют для предмембранной очистки. После предочистки сточная вода поступает в электромембранный аппарат, состоящий из 2-х электродных камер, и по крайней мере одной камеры очистки и одной камеры концентрирования. Последние отделены от электродных камер катионообменными мембранами МК-40. Рабочая площадь одной мембраны 10 см<sup>2</sup>. 0,1 М раствор нитрата калия циркулирует через электродные камеры аппарата. Камера очистки отделена от камеры концентрирования тканевой фильтрующей перегородкой. Дополнительная фильтрующая перегородка помещена в камеру концентрирования на расстоянии от основной фильтрующей перегородки 1-5 мм. Камеры очистки и концентрирования заполняют сточной водой после предочистки. С помощью напорной емкости или центробежного насоса на диафрагме создают перепад давлений, величина которого фиксируется манометром. В процессе работы очищенную воду и концентрат отводят соответственно через выводные каналы камеры очистки и концентрирования. Для измерения концентрации красителя использовали фотоабсорбциометр.

Пример реализации способа. К 10 л сточной воды бумажной фабрики, загрязненной анионным красителем - ПКС 2 С ( $C_{кр}=55$  мг/л), мелким целлюлозным волокном, частицами наполнителя и клея ( $C_{тв.ф.}=100$  мг/л) добавляют 1 г бентонита (в пересчете на сухое вещество), предварительно обработанного 0,5 М раствором HCl при соотношении твердой и жидкой фаз  $t:j=1:4$ , и 2 мл раствора полиакриламида концентрацией 10 г/л. Смесь перемешивают и дают отстояться в течение 0,5 час. Неосажденную жидкость отделяют от осадка декантацией. Концентрация взвешенных веществ снижается со 100 до 2 мг/л, в то же время отработанный 0,5 М HCl бентонит практически не поглощает ПКС 2 С, его концентрация в воде составляет 55 мг/л. Далее раствор поступает в электромембранный аппарат, в котором камера очистки отделена от камеры концентрирования тканевой

фильтрующей перегородкой (бязь 247). На расстоянии 3 мм от основной фильтрующей перегородки помещена дополнительная тканевая фильтрующая перегородка.

Зададим параметры работы аппарата. Концентрация красителя на выходе из установки - 10 мг/л, напряженность электрического поля в камере очистки  $E=40$  В/см, объемный поток раствора, подаваемого на очистку -  $0,18 \text{ см}^3/\text{с}$ , величина  $K=0,0012 \text{ см}^3/\text{кгс}\cdot\text{с}$ ;  $u^\circ \text{ ПКС } 2C=7,3 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ ,  $S=10 \text{ см}^2$ .

По формуле рассчитываем  $\Delta P$  на фильтрующей диафрагме:

$$\Delta P = \frac{2 \cdot 0,18}{0,012 \cdot 10} \cdot \left( \frac{73 \cdot 10^{-4} \cdot 10 \cdot 40}{0,18 \ln \frac{10}{55}} + 1 \right) = 0,128 \text{ кгс/см}^2.$$

На фильтрующей диафрагме создаем перепад давлений  $0,13 \text{ кгс/см}^2$ . Концентрация красителя в очищенном растворе составляет 6 мг/л, в камере концентрирования - 14460 мг/л.

Степень очистки

$$\Pi = \frac{55-6}{55} \cdot 100 = 89\%.$$

Степень концентрирования

$$\alpha = \frac{14460}{55} = 263.$$

Идентично вышеописанной технологии и примеру конкретного выполнения были осуществлены опыты по очистке сточных вод целлюлозно-бумажного производства в различных условиях: концентрация НСІ для обработки бентонита (0,4-0,6) М, соотношение твердой и жидкой фаз  $t:j=1:(3-5)$ , расстояние между основной и дополнительной фильтрующей перегородкой 1-5 мм. Эффективность процесса представлена в таблице.

Как следует из приведенных в таблице данных, при заявляемых параметрах обеспечивается высокая степень концентрирования красителя при одновременной глубокой очистке раствора (остаточная концентрация красителя не превышает ПДК=17 мг/л, примеры 1-8). При обработке бентонита кислотой концентрации ниже заявляемого предела не происходит полного удаления примесей ( $\text{Ge}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) из бентонита, что приводит к частичным потерям красителя на 50 % (пример 9). Использование бентонита обработанного соляной кислотой концентрации выше заявляемых пределов, приводит к началу разрушения структуры бентонита с выделением и осаждением на частичках минерала оксидов алюминия и железа, и как следствие, потерям красителя за счет сорбции.

Запредельное уменьшение расстояния между фильтрующими перегородками, также как и запредельное увеличение расстояния, приводит к резкому уменьшению степени концентрирования красителя, достигающего уровня прототипа.

Преимущество данного способа по сравнению с известным подтверждается также данными таблицы. Использование способа позволяет увеличить степень концентрирования красителя в 1,3-1,5 раза по сравнению с прототипом с концентрации 4000 до 14500 мг/л.

Кроме того, предварительная очистка сточной воды специально обработанным бентонитом предотвращает сорбцию красителя на последнем, что обеспечивает практически полную рекуперацию красителя.

Высокая эффективность, экономичность и надежность в эксплуатации предложенного способа позволяет рекомендовать его для широкого применения при очистке сточных вод от органических веществ.

№ пп	Концентрация НСІ для обработки бентонита, М	t : ж	Расстояние между основной и дополнительной перегородкой, мм	Концентрация красителя в исходном растворе, мг/л	Перепад давления на фильтрующей перегородке, кгс/см <sup>2</sup>	Напряжение на электро-мембранном аппарате, В	Остаточная концентрация красителя, мг/л	Степень очистки раствора, П, %	Степень концентрирования, %
1	0,4	1:4	3	55	0,13	80	6	89	263
2	0,5	1:4	3	55	0,13	80	6	89	263
3	0,6	1:4	3	55	0,13	80	5	91	263
4	0,5	1:3	3	55	0,13	80	5	91	260
5	0,5	1:4	3	55	0,30	80	4	92	270
6	0,5	1:5	3	55	0,13	80	6	89	263
7	0,5	1:4	1	55	0,13	80	7	87	225
8	0,5	1:4	5	55	0,13	80	7	87	236
Заявка									
9	0,3	1:4	6	30	0,13	80	3,5	88	170
10	0,7	1:4	2,5	30	0,13	80	4,7	89	178
Прототип									
11	-	-	-	27	0,13	80	3	89	148
12	-	-	-	27	0,13	80	20	26	195