

УДК 677.027:628.3-62-278

РЕГЕНЕРАЦИЯ АКТИВНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИЕЙ

REGENERATION ACTIVE DYES ULTRAFILTRATION

Ю.П. ОСАДЧИЙ, А.В. МАРКЕЛОВ, Н.Е. ПАХОТИН, А.Ф. МАКАРЫЧЕВ, Д.Ю. ОСАДЧИЙ
YU.P. OSADCHIY, A.V. MARKELOV, N.E. PAKHOTIN, A.F. MAKARYCHEV, D.YU. OSADCHIY

(Ивановский государственный политехнический университет)

(Ivanovo State Polytechnical University)

E-mail: osadchiy-y@mail.ru

Предложено математическое описание процесса разделения промышленных стоков, содержащих активные красители (ярко-красный 5СХ, ярко-голубой КХ, золотисто-желтый 2КХ), применяемого при крашении пряжи на аппаратах АКДУ-6-02. Рассмотрено влияние физических параметров на механизм и кинетику процесса переноса ингредиентов через ультрафильтрационную мембрану, сопровождающегося образованием слоя геля, и доказана возможность повторного применения красителя.

Proposed mathematical description of the partitioning process industrial effluents containing active dyes (bright red 5SH, bright blue, golden yellow KX 2KH), used for dyeing the yarn on machines AKDU-6-02. The influence of physical parameters on the mechanism and kinetics of the migration process ingredients through ultrafiltration membrane, resulting in the formation of a layer of gel and proved the possibility of reapplying the dye.

Ключевые слова: сточная вода, краситель, ультрафильтрация, регенерация.

Keywords: sewage water, stain, ultrafiltration, regeneration.

Целью разработки для математического описания процесса разделения промышленных стоков, содержащих активные красители (ярко-красный 5СХ, ярко-голубой КХ, золотисто-желтый 2КХ), применяемого при крашении пряжи на аппаратах АКДУ-6-02, является описание влияния физических параметров на механизм и кинетику процесса переноса ингредиентов через мембрану, сопровождающегося образованием слоя геля.

Процесс разделения осуществляется путем непрерывного концентрирования исходной сточной воды при циркуляции ее через мембранные блоки БТУ 0,5/2 [1...3] и постоянного отвода пермеата. Полученный концентрат периодически отводился для последующего использования.

Аппараты с трубчатыми мембранами являются аппаратами идеального вытеснения. В данном случае мы имеем невысокие концентрации активного красителя (0,4...0,5 г·л⁻¹) в воде и слабое влияние гелеобразования на проницаемость и селективность мембран в течение определенного времени. Предполагается, что разделение сточных вод ведется при постоянном давлении на всей длине блоков мембран и постоянной температуре. Схему процесса можно представить как модель идеального вытеснения.

Уравнение материального баланса расходов воды и красителя имеет вид:

$$Q_1 = Q_2 + Q_3, \quad (1)$$

где Q_1 – расход вещества (вода и краситель) при подводе к рассматриваемому сечению, кг·с⁻¹; Q_2 – расход вещества на выходе из сечения, кг·с⁻¹; Q_3 – расход вещества при проходе через мембрану, кг·с⁻¹.

В общем виде для каждого компонента расходы определены следующим образом:

$$Q_1 = X_1(\ell)VS, \quad (2)$$

$$Q_2 = X_1(\ell + \Delta\ell)VS, \quad (3)$$

$$Q_3 = G_1 dF = 2G_1 \pi r d\ell, \quad (4)$$

где X_1 – массовая доля компонента в потоке, кг·м⁻³; V – скорость движения потока, м·с⁻¹; ℓ – координата длины аппарата, м; S – поперечное сечение трубки мембраны, м²; G_1 – проницаемость по веществу, кг·(м²·с)⁻¹; F – поверхность разделения мембраны, м²; r – радиус трубки мембраны, м.

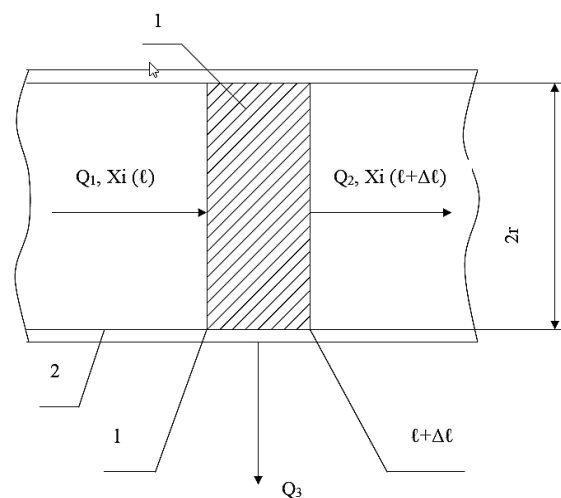


Рис. 1

Значение массовой доли красителя при прохождении через рассматриваемое сечение (рис. 1 – схема процесса ультрафильтрационного разделения: 1 – произвольное сечение; 2 – мембрана) примет вид:

$$X_K(\ell)VS = X_K(\ell + d\ell)VS + G_B(1 - \phi)2\pi r d\ell, \quad (5)$$

$$G_K = G_B(1 - \phi), \quad (6)$$

где X_K – массовая доля красителя, $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$; G_K – проницаемость мембраны по красителю, $\text{кг}\cdot(\text{м}^2\cdot\text{с})^{-1}$; G_B – проницаемость мембраны по воде, $\text{кг}\cdot(\text{м}^2\cdot\text{с})^{-1}$; ϕ – степень разделения мембраны, или селективность.

Сопротивление мембраны определяется из уравнения проницаемости по воде и принимается постоянным. Сопротивление слоя геля находили из экспериментальных данных, используя уравнение (7). Графическим методом находим, что резкое возрастание сопротивления слоя геля начинается через 4,5...5,5 часа. Это критическое значение времени ($\tau_{\text{кр}}$), которому соответствует критическое значение сопротивления слоя геля; дальнейшее увеличение времени ведет к значительному увеличению R_G и умень-

шению G . Математическая обработка данных позволила получить следующий вид уравнения зависимости R_G от τ :

$$R_G = b(e^{n\tau} - 1), \quad (7)$$

где $b = 2,06 \cdot 10^{10}$, м^{-1} ; $n = 1,34 \cdot 10^{-4}$, с^{-1} .

Проверена адекватность полученной расчетной зависимости (7) с удовлетворительной сходимостью при оптимальных параметрах ведения процесса разделения, полученных ранее [4].

Решая систему уравнений методом неопределенных коэффициентов [5], получили уравнение, позволяющее рассчитать значение массовой доли красителя в произвольном сечении аппарата:

$$X_K = X_{K0} + \frac{\Delta PF [X_{K0} - (1 - \phi)]}{vVn(R_M - b)} \left[n\tau + \ln \frac{R_M}{R_M + b(e^{n\tau} - 1)} \right]. \quad (8)$$

Зная изменение массовой доли красителя в произвольном сечении от времени, нашли оптимальное время и степень концентрирования сточных вод, содержащих активные красители, в зависимости от изменения значений сопротивления слоя геля

над мембраной. Для определения адекватности полученной модели сравнивали экспериментальные и расчетные значения X_K за определенные промежутки времени, которые приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Коэффициент вязкости динамический $\nu \cdot 10^6$, $\text{нс}\cdot\text{м}^{-2}$	Сопротивление слоя геля $R_G \cdot 10^{-12}$, м^{-1}	Сопротивление мембраны $R_M \cdot 10^{-12}$, м^{-1}	Длина мембраны общая $l \cdot 10^{-3}$, м	Время процесса разделения $\tau \cdot 10^{-3}$, с	Расчетная концентрация X_K' , $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$	Фактическая концентрация X_K , $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$	Относительная ошибка σ , %
1,01	0,01	4,12	2,4	1,2	0,41	0,40	-2,44
1,01	0,01	4,12	4,8	2,4	0,43	0,41	-4,65
1,02	0,02	4,12	7,2	3,6	0,47	0,45	-4,25
1,02	0,04	4,12	14,4	7,2	0,79	0,75	-5,06
1,02	0,06	4,12	21,6	10,8	0,98	0,97	-1,02
1,03	0,47	4,12	36,0	14,4	1,45	1,49	+2,76
1,03	1,09	4,12	43,2	18,0	2,87	2,83	-1,39
1,05	1,85	4,12	50,4	21,8	5,67	5,32	-6,17
1,05	2,11	4,12	57,6	25,5	14,34	15,22	+5,92
1,06	3,99	4,12	64,8	28,3	17,23	17,01	-1,27
1,07	7,87	4,12	72,0	36,2	34,23	35,11	+2,56
1,07	14,34	4,12	82,6	38,4	64,35	68,45	+6,37

Проведены исследования по повышению селективности и проницаемости полимерных мембран по отношению к активным красителям. Так как молекулы активных красителей имеют значительно меньший радиус (6,8...7,1Å), по сравнению с размерами

пор мембран (300...500Å), то были опробованы различные добавки (крахмал, сульфат цинка, ДЦУ) в разделяемый раствор для связывания и коагулирования молекул красителя. Самые высокие показатели по разделению получены после введения в раствор

красителя препарата ДЦУ (предконденсат дициандиамида с формальдегидом) при концентрации 1,5...2,0 г/л, с давлением на входе в мембранные элементы с фторпластовым селективным слоем 0,3...0,4 МПа, температуре 290...310 К [6].

Возможность технологии повторного использования активных красителей баромембранными методами доказана в лабораторных и производственных условиях. Локальному разделению подвергали растворы после крашения пряжи кубовыми красителями периодическим способом на аппарате АКДУ-6 (фабрика "Свет", Владимирская область) [7] с целью концентрирования их до такой концентрации, при которой возможно повторное использование. Изготовлена и сдана в постоянную эксплуатацию установка для разделения отработанных растворов красителей производительностью 3 м³/ч по пермеату. Селективность мембран при оптимальном давлении 0,3...0,4 МПа остается практически постоянной и составляет 96...98%. Положительными технико-экономическими результатами от использования данной технологии в красильном производстве является уменьшение расхода воды на 70...85%, экономия активных красителей в объеме 20...25% в технологическом процессе. Ожидаемый общий экономический эффект от использования технологии баромембранного разделения стоков, содержащих активные красители, составляет 11,6 млн. руб. в год.

ВЫВОДЫ

1. Предлагаемая модель дает возможность рассчитать концентрацию активных красителей в разделяемой сточной воде в зависимости от увеличения сопротивления слоя геля.
2. Расчетное $R_{г\text{кр}} = 0,1R_M$ соответствует времени процесса 5,3 часа, что совпадает с экспериментальными данными.
3. Относительная ошибка X_K находится в пределах от -6,17 до +6,37 %, что также подтверждает справедливость используемых для расчета соотношений.
4. Доказана возможность повторного применения активного красителя в основном про-

изводстве в качестве добавки к свежему красителю.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каталог ВНИИСС и НИИТЭХИМ. Мембраны и мембранная техника. – Черкассы, 1999.
2. Невский А.В., Мешалкин В.П., Шарнин В.А. Анализ и синтез водных ресурсосберегающих химико-технологических систем. – М.: Наука, 2004.
3. Осадчий Ю.П., Блиничев В.Н. Баромембранная очистка сточных вод, содержащих пигменты и кислотные красители // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. – 2007, №6. С.54...56.
4. Бесков В.С., Сафронов В.С. Общая химическая технология и основы промышленной экологии. – М.: Химия, 1999.
5. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике. – М.: Наука, 1996.
6. Способ очистки сточных вод от красителей и/или органических веществ, содержащих сульфогруппы: пат. 2083509 РФ: МПК С02 9/00, С02Г Ю.П. Осадчий, Е.Н. Афанасьева: заявл.24.09.1995; опубл. 29.04.96, бюллетень №24.
7. Осадчий Ю.П. Повышение эффективности процессов разделения стоков предприятий химической и текстильной отраслей промышленности на компоненты с применением полимерных мембран: Дис....докт. техн. наук. – М., 2017.

REFERENCES

1. Katalog VNISS i NIITEKhIM. Membrany i membrannaya tekhnika. – Cherkassy, 1999.
2. Nevskiy A.V., Meshalkin V.P., Sharnin V.A. Analiz i sintez vodnykh resursosberegayushchikh khimiko-tekhnologicheskikh sistem. – M.: Nauka, 2004.
3. Osadchiy Yu.P., Blinichev V.N. Baromembrannaya ochistka stochnykh vod, sodержashchikh pigmenty i kislotnye krasiteli // Izv. vuzov. Tekhnologiya tekstil'noy promyshlennosti. – 2007, №6. S.54...56.
4. Beskov V.S., Safronov V.S. Obshchaya khimicheskaya tekhnologiya i osnovy promyshlennoy ekologii. – M.: Khimiya, 1999.
5. Korn G., Korn T. Spravochnik po matematike. – M.: Nauka, 1996.
6. Sposob ochistki stochnykh vod ot krasiteley i/ili organicheskikh veshchestv, sodержashchikh sul'fo-gruppy: pat. 2083509 RF: MPK S02 9/00, S02G Yu.P. Osadchiy, E.N. Afanas'eva: zayavl.24.09.1995; opubl. 29.04.96, byulleten' №24.
7. Osadchiy Yu.P. Povyshenie effektivnosti protsessov razdeleniya stokov predpriyatiy khimicheskoy i tekstil'noy otrasley promyshlennosti na komponenty s primeneniem polimernykh membran: Dis....dokt. tekhn. nauk. – M., 2017.

Рекомендована кафедрой автомобильного транспорта и дорог. Поступила 25.03.19.