

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ
ХАРАКТЕРИСТИК ДИНАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН
В ПРОЦЕССЕ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННОЙ
ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ РАСТВОРОВ
БИОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ**

А. А. Лавренченко, С. И. Лазарев

ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», г. Тамбов

Рецензент д-р техн. наук, профессор М. А. Кузнецов

Ключевые слова: коэффициент задержания; мембрана; удельный поток растворителя; ультрафильтрация.

Аннотация: Представлены результаты экспериментальных исследований применения динамических мембран при ультрафильтрационной очистке стоков спиртового и дрожжевого производства. Приведена оценка кинетических характеристик динамических мембран. Представлены расчеты коэффициентов задержания мембран и удельного потока растворителя в зависимости от рабочего давления и концентрации промышленного раствора.

Одной из экономически и технологически интересных проблем по изучению мембранного процесса разделения водных растворов, в частности промышленных стоков дрожжевого и спиртового производства, является возможность применения динамических мембран в ультрафильтрационной очистке сточных вод.

До сих пор большинство заводов, производящих спирт и дрожжи, сбрасывают свои стоки в городскую канализацию, предварительно пропустив их через отстойники, используя таким образом гидромеханические методы очистки. На некоторых заводах по производству дрожжей имеются локальные очистные сооружения, где применяется, в основном, биохимический метод очистки в аэротенках [1]. Предполагаемое изобретение решает такие научно-технические задачи, как повышение эффективности процесса очистки стоков дрожжевого производства, сокращение его водо-

Лавренченко Анатолий Александрович – аспирант кафедры «Прикладная геометрия и компьютерная графика»; Лазарев Сергей Иванович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Прикладная геометрия и компьютерная графика», e-mail: geometry@mail.nnn.tstu.ru, ТамбГТУ, г. Тамбов.

потребления, повышение выхода кормового продукта. Предлагаемый способ очистки заслуживает внимания, так как по расчетам суммарная эффективность очистки составляет 75 %. Однако данный метод не прост и предполагает предварительное выращивание ассоциации дрожжей в условиях аэрации, а затем доочистку бражки на фильтре с клиноптилолитом.

Исследование новых типов мембранных методов (например, с повышенной устойчивостью к образованию отложений, а также работающих при низких трансмембранных давлениях) и возможностей расширения областей их применения стимулировано в современных рыночных условиях проблемами повышения экономической и экологической эффективности очистки промышленных стоков и относительной ограниченности ресурсов [2].

Полимерные мембраны, широко применяющиеся при очистке сточных вод, обладают недостатками: низкой проницаемостью, малой стойкостью в щелочных и кислых средах, недостаточной механической прочностью, постепенной и необратимой потерей ионной селективности в процессе эксплуатации. Важным направлением преодоления указанных трудностей является использование динамических мембран [3]. Селективность динамических мембран обеспечивается тонким слоем коллоидных частиц или адсорбционным слоем макроионов, формируемых на поверхности пористой подложки из потока очищаемой воды, содержащей данные компоненты [4].

Динамические мембраны имеют высокую пористость, в результате чего достигается проницаемость по воде, на один-два порядка превышающая проницаемость полимерных мембран, а также легко регенерируются, поэтому отпадает причина их отравления при адсорбции многовалентных ионов и органических примесей.

Для формирования динамических мембран пригодны коллоидные частицы, нейтральные органические полимеры, органические и неорганические полиэлектролиты. Так, в стоках дрожжевого производства (барде) содержится органических и минеральных веществ до 10 г/л, которые находятся в коллоидальном и растворенном состоянии и не осаждаются в обычных условиях. Количество коллоидов составляет примерно 10 % от общего количества растворенных веществ. Динамические мембраны получают на пористых основах микро-, ультрафильтрационных и обратноосмотических мембранах с размером пор от 3 нм до 5 мкм на самых различных материалах (пористые металлы, керамика, полимерные пленки) [5].

Экспериментальная часть

Для формирования динамических мембран брали водные растворы отходов спиртодрожжевого производства биохимических предприятий Тамбовской области. Полученный раствор пропускали через ультрафильтрационную установку, оснащенную разделительной ячейкой плоскокамерного типа с использованием ультрафильтрационных мембран (ацетатцеллюлозной УАМ-150 и полисульфонамидной УПМ-К).

Исследование проводили в холодное время года по следующей методике. После предварительной отмывки мембран от примесей сорбционно-го характера собирали разделительную ячейку и подсоединяли ее к установке. Проверив герметичность отдельных узлов, выводили установку в рабочий режим и оставляли ее в заполненном раствором состоянии на 10...18 ч. Затем проводили предварительный опыт для установления постоянной производительности с коэффициент задержания мембран. Далее выполняли серию основных экспериментов, в течение которых отбирали пробы исходного раствора и пермеата, измеряли объемный расход пермеата, давление, температуру и контролировали расход исходного раствора. Анализ растворенных веществ в водной массе осуществляли по бихроматной окисляемости.

Коэффициент задержания рассчитывали по зависимости

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_0}, \quad (1)$$

где C_p , C_0 – концентрации растворенного вещества в пермеате и исходном растворе соответственно, кг/м³.

Экспериментальные зависимости коэффициента задержания ультрафильтрационных мембран от концентрации растворенных веществ и рабочего давления в водных растворах спиртодрожжевого производства показаны на рис. 1, из которого видно, что при увеличении рабочего давления коэффициент задержания возрастает. Увеличение коэффициента задержания связано с уплотнением динамических мембран, уменьшением радиуса пор мембраны из-за адсорбционного взаимодействия растворенных веществ и материала подложки (ультрафильтрационных мембран), что накладывает дополнительные стерические ограничения на массоперенос растворенных веществ. Увеличение концентрации растворенного вещества приводит к увеличению коэффициента задержания для исследуемых типов мембран (в исследованном диапазоне). Данный эффект можно

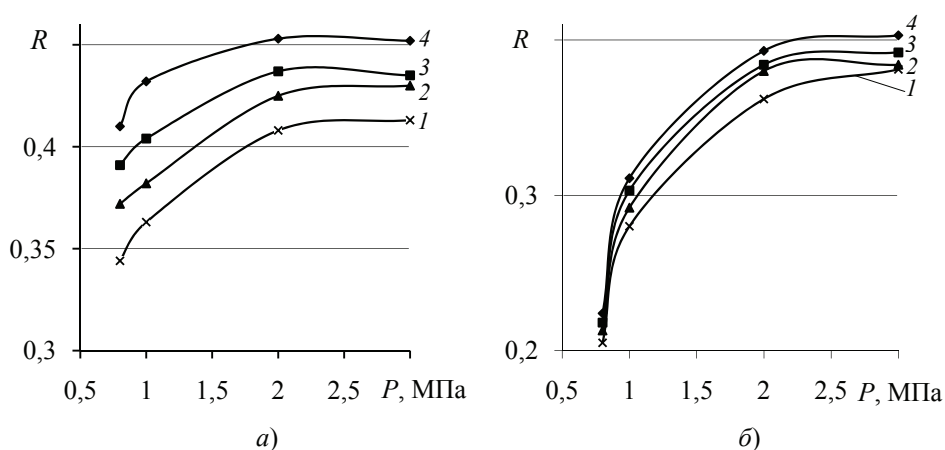


Рис. 1. Зависимость коэффициента задержания мембран УАМ-150 (а) и УПМ-К (б) от рабочего давления при различной концентрации исходного раствора, кг/м³:
1 – 4,27; 2 – 5,32; 3 – 6,24; 4 – 8,40

объяснить следующим образом. Растворенные вещества сорбируются на поверхность пор мембран. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к объемному заполнению пор мембран растворенными веществами, причем возможно блокирование наиболее «мелких» пор. Кроме того, при увеличении концентрации раствор «упорядочивается», образуются димеры, тримеры и другие более сложные пространственные структуры, состоящие из молекул поверхностно-активных веществ, а возможно и молекул воды, как в примембранном слое, так и в объеме раствора, что также приводит к увеличению коэффициента задержания мембран.

Коэффициент задержания также зависит и от вида мембран. У ультрафильтрационной мембраны УАМ-150 его значения несколько выше, чем у мембран УПМ-К. Это связано с различным характером взаимодействия растворенного вещества с активным слоем и разной пористой структурой активного слоя данных мембран [6 – 8].

По результатам экспериментов рассчитывался удельный поток растворителя J , м/с, через мембраны по формуле

$$J = \frac{V}{F\tau}, \quad (2)$$

где V – объем собранного пермеата, м³; F – рабочая площадь мембраны, м²; τ – время проведения эксперимента, с.

Экспериментальные зависимости удельного потока растворителя в зависимости от концентрации исходного раствора, рабочего давления и вида мембраны представлены на рис. 2. Как видно из графиков, в результате формирования динамических мембран удельный поток растворителя изменяется нелинейно. При давлениях более 2 МПа он стремится к асимптотическим значениям (вероятно за счет сжимаемости активного слоя динамической мембраны). Снижение удельного потока растворителя мембран от концентрации растворенных веществ, вероятно, происходит

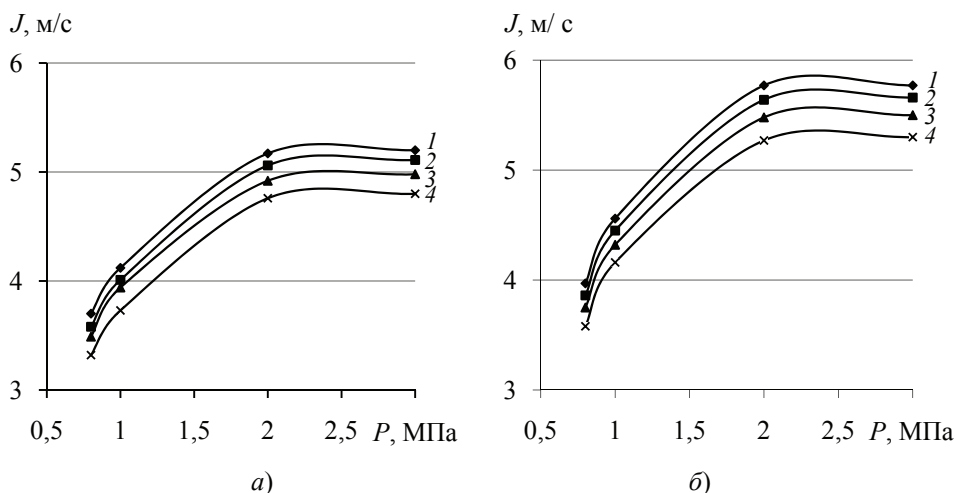


Рис. 2. Зависимость удельного потока растворителя мембран УАМ-150 (а) и УПМ-К (б) от рабочего давления при различной концентрации исходного раствора, кг/м³: 1 – 4,27; 2 – 5,32; 3 – 6,24; 4 – 8,40

при засорении мембран, что характерно не только для обратного осмоса, но и ультрафильтрации. Детали механизма окончательно не выяснены, но все типы мембран для обратного осмоса подвержены засорению. Замечено, что при ультрафильтрационном разделении коллоидных растворов на поверхности ультрафильтрационной мембраны и в примембранной зоне возможно образование слоя геля и даже выпадение кристаллизирующих веществ на поверхность мембраны [9]. Данный эффект имеет как отрицательные, так и положительные свойства. К отрицательным свойствам относится уменьшение удельного потока растворителя через мембраны, так как при химическом взаимодействии геля с материалом активного слоя происходит забивка частицами геля пор мембраны. Положительным моментом является увеличение коэффициента задержания мембраны. Данная зависимость для водных растворов спиртодрожжевых производств подтверждается и нашими исследованиями.

Выводы

При очистке водных растворов биохимических производств от растворенных веществ на ультрафильтрационной мембране формируются динамические мембраны из веществ, содержащихся в промышленном растворе.

За счет сжимаемости динамических мембран можно управлять процессом качественного и количественного разделения промышленных растворов биохимических производств.

Работа выполнена при поддержке государственного задания ГЗ 2014/219.

Список литературы

1. Пат. 2073701 Российская Федерация, МПК⁶ C12F 3/10, C12N 1/16, C12N 1/02. Способ утилизации последрождевой мелассной бражки / Воробьева Г. И., Пономарева Т. А., Мочалкин О. М., Соколов Д. Д., Гордеева Е. И., Сильченко Н. В., Гапонова Л. М., Горбачев А. В. ; заявитель и патентообладатель Гос. науч.-исслед. ин-т биосинтеза белковых веществ. – № 93039023/13 ; заявл. 27.07.1993 ; опубл. 20.02.1997, Бюл. № 5.
2. Бабеньшев, С. П. Мембранная технология очистки растительного масла / С. П. Бабеньшев, И. А. Евдокимов // Хранение и перераб. сельхозсырья. – 2008. – № 4. – С. 78 – 80.
3. Брык, М. Т. Ультрафильтрация / М. Т. Брык, Е. А. Цапюк. – Киев : Наукова думка, 1989. – 288 с.
4. Духин, С. С. Коллоидно-электрохимические аспекты формирования и функционирования динамических мембран. Однослойные коллоидные мембраны / С. С. Духин, Т. В. Князькова // Коллоид. журн. – 1980. – Т. 42, № 1. – С. 31–42.
5. Свойства динамических мембран при ультрафильтрационной очистке воды от урана / Л. И. Руденко [и др.] // Доповіді Національної академії наук України. – 2007. – No. 6. – С. 139 – 143.
6. Strathmann, H. Ion-Exchange Membrane Separation Processes / H. Strathmann. – Elsevier, 2004. – 360 p. – (Membrane Science and Technology Series, 9).
7. Pabby, A.K. Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications / Anil K. Pabby, Syed S.H. Rizvi, Ana Maria Sastre. – CRC Press, 2008. – 1184 p.

8. Drioli E. Membrane Contactors: Fundamentals, Applications and Potentialities / Enrico Drioli, A. Criscuoli, E. Curcio. – Elsevier, 2005. – 516 p. – (Membrane Science and Technology Series, 11).

9. Лазарев, С. И. Влияние давления на формирование динамических мембран при ультрафильтрации водных растворов дрожжевых и спиртовых производств / С. И. Лазарев, В. Л. Головашин // Вестн. Тамб. университета. Сер. Естеств. и техн. науки. – 2011. – Т. 16, вып. 1. – С. 227 – 229.

References

1. Vorob'eva G.I., Ponomareva T.A., Mochalkin O.M., Sokolov D.D., Gordeeva E.I., Sil'chenko N.V., Gaponova L.M., Gorbachev A.V., Gosudarstvennyi nauchno-issledovatel'skii institut biosinteza belkovykh veshchestv, *Sposob utilizatsii posledrozhzhevoi melassnoi brazhki* (Method of disposal of poslerostovoi molasses mash), Russian Federation, 1997, Pat. 2073701.

2. Babenyshev S.P., Evdokimov I.A. *Storage and Processed of Farm Products*, 2008, no. 4, pp. 78-80.

3. Bryk M.T., Tsapyuk E.A. *Ul'trafil'tratsiya* (Ultrafiltration), Kiev: Naukova dumka, 1989, 288 p.

4. Dukhin S.S., Knyaz'kova T.V. *Kolloidnyi zhurnal*, 1980. vol. 42, no. 1, pp. 31-42.

5. Rudenko L.I., Dzhuzha O.V., Khan V.E., Koval'chuk S.I. *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine*, 2007, no. 6, 139-143 pp.

6. Strathmann H. *Ion-Exchange Membrane Separation Processes*, Elsevier, 2004, 360 p.

7. Pabby A.K., Rizvi S.S.H., Sastre A.M. *Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications*, CRC Press, 2008, 1184 p.

8. Drioli E., Criscuoli A., Curcio E. *Membrane Contactors: Fundamentals, Applications and Potentialities*, Elsevier, 2005, 516 p.

9. Lazarev S.I., Golovachin C.L. *Tambov University Reports. Series: Natural and Technical Sciences*, 2011, vol. 16, issue 1, p. 227-229.

The Study of Kinetic Characteristics of Dynamic Membranes during Ultrafiltration Treatment of Industrial Biochemical Production Solutions

A. A. Lavrenchenko, S. I. Lazarev

Tambov State Technical University, Tambov

Keywords: membrane; rejection rate; specific flow of solvent; ultrafiltration.

Abstract: We describe the results of experimental studies of dynamic membranes when using ultrafiltration treatment of alcohol and yeast production waste. Kinetic characteristics of dynamic membranes have been measured. Calculations of rejection rate for membranes and specific flow of solvent, depending on the operating pressure and concentration of the industry solution have been made.

© А. А. Лавренченко, С. И. Лазарев, 2015