ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 2002
Seria: INŻYNIERIA ŚRODOWISKA z.46 Nr kol. 1536

Wiesław CAPAŁA[1], Wojciech KUJAWSKI[2]

OCZYSZCZANIE ŚCIEKÓW Z PRODUKCJI POLIWĘGLANÓW METODĄ PERWAPORACJI

Streszczenie. W pracy przedstawiono wyniki badań nad usuwaniem chlorku metylenu ze ścieków z produkcji poliwęglanów. W skali laboratoryjnej zbadano własności separacyjne i transportowe membran: PERVAP-1060, PERVAP-1070 i PEBAX-4033. Na stanowisku ćwierćtechnicznym z modułami o powierzchni membran 1,5 m^2 wykonano szarże procesu ciągłego dla różnych natężeń przepływu nadawy.

THE WASTE WATER TREATMENT IN THE POLYCARBONATES TECHNOLOGY BY PERVAPORATION

Summary. Results of investigations on the removal of methylene chloride from the waste water from polycarbonates technology are presented. Selectivity and transport properties of three membranes were investigated on a laboratory scale: PERVAP-1060, PERVAP-1070 and PEBAX-4033. Some experimental charges were carried out on a one-quarter technical scale installation with a membrane, 1.5 m^2 in surface area at various feeding rates at continuous mode process.

1. Wstęp

Proces perwaporacji jest stosowany w skali przemysłowej do odwadniania ciekłych mieszanin wodno-organicznych, szczególnie zaś do rozdzielania układów azeotropowych woda-alkohol [1-3]. Przewaga perwaporacji nad rektyfikacją wyraża się w mniejszej energochłonności procesu. Duże potencjalne możliwości wdrożeń przemysłowych istnieją przy zastosowaniu membran hydrofobowych do usuwania związków organicznych ze ścieków wodnych [4-6].

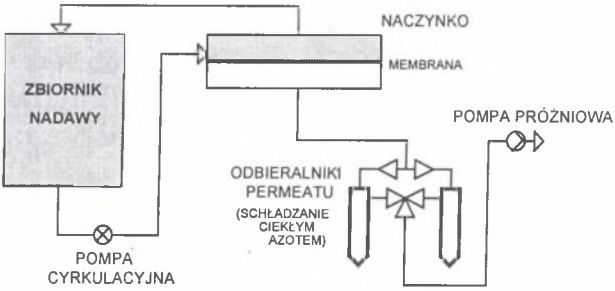
[1] Instytut Chemii Przemysłowej, ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa
[2] Wydział Chemii Uniwersytetu M. Kopernika, ul. Gagarina 7, 87-100 Toruń,
e-mail: kujawski@chem.uni.torun.pl

Niniejsze badania dotyczyły oczyszczania ścieków powstających w nowej metodzie otrzymywania poliwęglanów opracowanej w Instytucie Chemii Przemysłowej w Warszawie. W technologii tej powstają ścieki zawierające ok. 6% wag. soli sodowych (chlorek), 1,0% wag. chlorku metylenu i 0,1% wag. ketonu. Zaprezentowano wyniki badań laboratoryjnych pozwalające na określenie parametrów membran w kontakcie z roztworami zawierającymi sole, CH_2Cl_2 oraz keton metylowo-etylowy (MEK) oraz badań ćwierćtechnicznych dotyczących usuwania CH_2Cl_2 i ketonu metylowo-izobutylowego (MIBK) w procesie ciągłym.

Do badań użyto hydrofobowych membran kompozytowych o różnych warstwach selektywnych: w membranie PERVAP-1060 naskórek stanowi warstwa polidimetylosiloksanu (PDMS), w membranie PERVAP-1070 - PDMS z wypełnieniem z hydrofobowego zeolitu ZSM-5, natomiast w membranie PEBAX-4033 - kopolimer blokowy polieter-poliamid.

2. Badania laboratoryjne

Pomiary perwaporacji prowadzono na stanowisku firmy Sulzer Chemtech Membrane Systems (powierzchnia membrany 170 cm^2) służącym do badań metodą wsadową [4]. Schemat zestawu przedstawiono na rys.1.

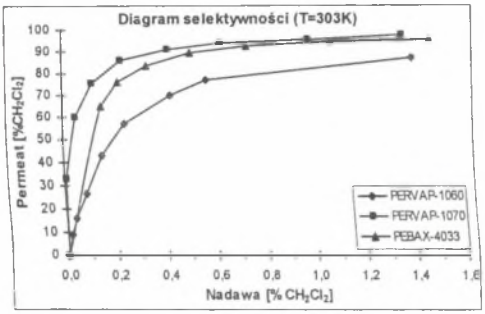


Rys. 1. Schemat aparatury do perwaporacji
Fig. 1. Schema of the laboratory-scale pervaporation setup

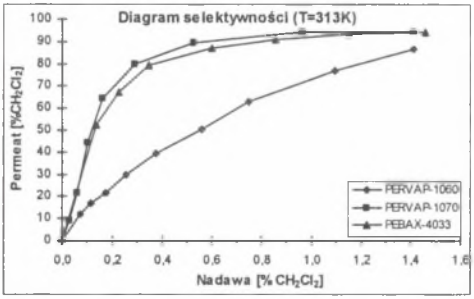
Strumień permeatu wyznaczany był metodą wagową, natomiast skład nadawy i permeatu określano za pomocą chromatografu gazowego. Dla każdej membrany wykonano po dwa cykle doświadczalne: jeden w temperaturze 30°C (303 K), drugi w 40°C (313 K). Podczas eksperymentów, natężenie przepływu nadawy przez moduł membranowy wynosiło 1000 kg/h.

2.1. Właściwości separacyjne membran w kontakcie z roztworami woda-CH_2Cl_2

Właściwości separacyjne badanych membran w kontakcie z roztworami woda-CH_2Cl_2-MEK przedstawiono na diagramach McCabe-Thielego (rys. 2 i 3) oraz w tabeli 1, w której zamieszczono wartości współczynnika separacji α dla wybranych stężeń CH_2Cl_2.



Rys. 2. Diagram separacyjny McCabe-Thielego dla badanych membran i układu woda-CH_2Cl_2 (303 K)
Fig. 2. McCabe-Thiele selectivity diagram for investigated membranes in contact with water-CH_2Cl_2-MEK mixture (303K)



Rys. 3. Diagram separacyjny McCabe-Thielego dla membran i układu woda-CH_2Cl_2 (313 K)
Fig. 3. McCabe-Thiele selectivity diagram for membranes in contact with water-CH_2Cl_2-MEK mixture (313K)

Tabela 1

Współczynnik separacji α dla wybranych stężeń nadawy

Stężenie CH_2Cl_2 w nadawie (% wag.)	PERVAP-1060		PERVAP-1070		PEBAX-4033	
	T=303 K	T=313 K	T=303 K	T=313 K	T=303 K	T=313 K
0,10	240	120	1300	490	750	440
0,50	400	130	1530	850	1120	580
1,00	510	210	1580	1100	1190	910

Z przedstawionych danych wynika, że wszystkie badane membrany charakteryzują się bardzo dużą selektywnością w procesie usuwania chlorku metylenu z wody (najwyższa selektywność - PERVAP-1070). Wartości współczynnika separacji α zmieniają się w granicach 100-1600, w zależności od rodzaju membrany, składu nadawy i temperatury pomiarów. Ze wzrostem temperatury współczynnik separacji α znacznie maleje. Zmiany te wynikają z faktu, że energia aktywacji dla transportu wody przez membrany hydrofobowe jest znacznie większa niż dla transportu składnika organicznego.

2.2. Właściwości transportowe membran w kontakcie z roztworami woda - CH_2Cl_2

Właściwości transportowe badanych membran w kontakcie z roztworami woda-chlorek metylenu-MEK-sole nieorganiczne przedstawiają tabele 2 i 3. Przez membrany oprócz składników organicznych transportowana jest także woda. Jony nie przenikały przez badane membrany w warunkach prowadzenia pomiarów.

Tabela 2

Wielkość strumienia permeatu w kg/m^{2}h dla wybranych stężeń nadawy – T=303 K

Stężenie CH_2Cl_2 w nadawie (% wag.)	PERVAP-1060		PERVAP-1070		PEBAX-4033	
	J_{CH2Cl2}	J_{H2O}	J_{CH2Cl2}	J_{H2O}	J_{CH2Cl2}	J_{H2O}
0,10	0,06	0,14	0,10	0,03	0,03	0,02
0,25	0,20	0,14	0,22	0,03	0,08	0,02
0,50	0,39	0,15	0,46	0,03	0,20	0,02
0,75	0,66	0,14	0,70	0,03	0,33	0,03
1,00	0,85	0,13	0,91	0,04	0,54	0,03

Tabela 3

Wielkość strumienia permeatu w kg/m^{2}h dla wybranych stężeń nadawy – T=313 K

Stężenie CH_2Cl_2 w nadawie (% wag.)	PERVAP-1060		PERVAP-1070		PEBAX-4033	
	J_{CH2Cl2}	J_{H2O}	J_{CH2Cl2}	J_{H2O}	J_{CH2Cl2}	J_{H2O}
0,10	0,05	0,23	0,05	0,05	0,03	0,03
0,25	0,10	0,23	0,20	0,06	0,08	0,03
0,50	0,20	0,22	0,50	0,06	0,21	0,04
0,75	0,38	0,22	0,80	0,06	0,35	0,04
1,00	0,60	0,20	0,97	0,06	0,55	0,04

Z wartości zamieszczonych w tabelach wynika, że strumień wody przez membrany jest niewielki i praktycznie stały w całym zakresie badanych stężeń. Największy strumień wody przenika przez PERVAP-1060, dlatego też selektywność tej membrany jest najniższa. Strumień CH_2Cl_2 rośnie, gdy jego stężenie w nadawie wzrasta. Największe wartości strumień

chlorku osiąga dla PERVAP-1070. Strumień MEK w warunkach prowadzenia eksperymentów był bardzo mały i wynosił 0.0004 - 0.006 kg/m^{2}h. Mały strumień MEK wynika przede wszystkim z małej zawartości MEK w nadawie.

2.3. Efektywność membran w procesie usuwania CH_2Cl_2 ze ścieków po produkcji poliwęglanów

W celu porównania efektywności membran w procesie oczyszczania ścieków techniką perwaporacji w trybie wsadowym obliczono stopień usunięcia wg poniższego równania:

$$D_s = \frac{c_{OF} - c_{OR}}{c_{OF}} x100\% \qquad (1)$$

gdzie:

D_s - stopień usunięcia w%,

c_{OF} - początkowe stężenie składnika organicznego w nadawie,

c_{OR} - stężenie składnika organicznego w nadawie po czasie t.

Tabela 4

Czas potrzebny do osiągnięcia zadanego stopnia usunięcia (w minutach)

Stopień usunięcia CH_2Cl_2 (%)	PERVAP-1060		PERVAP-1070		PEBAX-4033	
	T=303 K	T=313 K	T=303 K	T=313 K	T=303 K	T=313 K
75	240	290	150	150	350	330
90	340	480	270	300	590	600

Najszybciej chlorek metylenu był usuwany przy zastosowaniu membrany PERVAP-1070 (90% początkowej ilości po ok. 300 min prowadzenia procesu), najwolniej przy użyciu membrany PEBAX-4033 (dwukrotnie dłużej). Jednocześnie, w trakcie procesu można było usunąć do 40% początkowej ilości MEK.

Na podstawie wyników badań w skali laboratoryjnej do badań ćwierćtechnicznych wytypowano membrany PERVAP-1070 i PERVAP-1060.

3. Badania w skali ćwierćtechnicznej

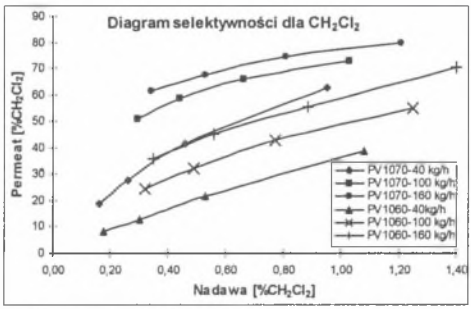
Stanowisko do badań procesu perwaporacji PERVAP® typu „ECO" firmy Sulzer Chemtech Membrane Systems jest instalacją umożliwiającą ćwierćtechniczne testy zarówno procesów wsadowych (wsad do 200 kg), jak i procesów ciągłych [3]. W instalacji zastosowano wymienny moduł płytowo-ramowy o powierzchni membran 1,5 m^2. Obieg strumieni opisano poniżej.

Ze zbiornika nadawy mieszanina podawana jest pompą nadawy do wymiennika ciepła. Następnie jest dogrzewana w zagrzewaczu do zadanej temperatury i kierowana do modułu perwaporacyjnego. W kloszu perwaporacyjnym utrzymywana jest próżnia. Permeat usuwany jest z komory próżniowej za pomocą pompy próżniowej. Retentat płynie przez wymiennik ciepła (gdzie oddaje ciepło nadawie), schładza się w chłodnicy i trafia do zbiornika retentatu.

Dla każdej z membran (PERVAP-1060 i PERVAP-1070) przeprowadzono 3 czterostopniowe szarże procesu ciągłego. Podczas każdej szarży utrzymywano stałe natężenie przepływu nadawy przez moduł membranowy: 40, 100 i 160 kg/h. W każdej szarży retentat ze stopnia poprzedniego był nadawą na stopniu następnym. Proces prowadzono w temperaturze 45°C. Określono własności separacyjne i transportowe oraz efektywność modułu wyposażonego w membrany PERVAP-1070 i PERVAP-1060 w kontakcie ze ściekami zawierającymi sole nieorganiczne (6%), chlorek metylenu (0,9-1,4%) i MIBK (0,1%) dla czterech różnych natężeń przepływu nadawy. Skład nadawy i retentatu analizowano metodą chromatografii gazowej, natomiast strumienie permeatu określano metodą wagową.

3.1. Właściwości separacyjne membrany w procesach ciągłych

Diagramy selektywności membran dla CH_2Cl_2 i MIBK przedstawiono na rys. 4 i 5. Na wykresach 4-6 każdy punkt reprezentuje wartość wyznaczoną dla układu w stanie ustalonym (dJ/dt=0) na pojedynczym stopniu procesu ciągłego.



Rys. 4. Diagram selektywności McCabe-Thielego dla badanych membran w kontakcie z mieszaniną woda-CH_2Cl_2-MIBK przy różnych natężeniach przepływu nadawy przez moduł

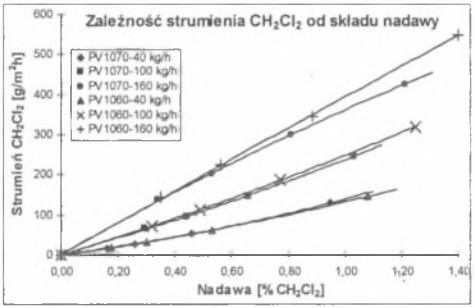
Fig. 4. McCabe-Thiele selectivity diagram for investigated membranes in contact with water-CH_2Cl_2-MIBK mixture and different feed flow rates through the module

Z analizy rysunku 4 wynika, że najlepsze właściwości separacyjne w odniesieniu do chlorku metylenu wykazuje membrana PERVAP-1070, przy natężeniu przepływu nadawy

160 kg/h. Współczynnik α przyjmuje wówczas wartości ponad 400. Najgorsze właściwości separacyjne znaleziono dla membrany PERVAP-1060, przy natężeniu przepływu nadawy 40 kg/h - α spada do 50. Wyraźna zależność selektywności membrany od natężenia przepływu wskazuje na dużą rolę warstwy polaryzacyjnej w transporcie składnika organicznego przez badane membrany hydrofobowe. Wartości α dla MIBK są niższe niż dla CH_2Cl_2, a wynika to m.in. z dominującej roli chlorku metylenu w procesie (wyższe stężenia w nadawie).

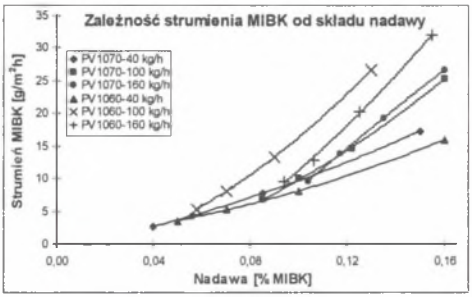
3.2. Właściwości transportowe membran w procesach ciągłych

Właściwości transportowe modułów wyposażonych w membrany PERVAP-1070 i PERVAP-1060 w procesach ciągłych przedstawiono na rysunkach 5 i 6.



Rys. 5. Zależność strumienia CH_2Cl_2 od składu nadawy, dla różnych natężeń przepływu nadawy przez moduł
Fig. 5. CH_2Cl_2 permeate fluxes vs. feed composition for different feed flow rates through the module

Strumień CH_2Cl_2 transportowany przez membranę rośnie wraz ze wzrostem natężenia przepływu nadawy dla obu badanych membran. Zależność strumienia od wielkości natężenia przepływu nadawy można tłumaczyć polaryzacją stężeniową - im większe natężenie przepływu nadawy, tym mniejsza grubość warstewki granicznej przy powierzchni membrany i mniejszy gradient stężeń. Największe wartości strumienia CH_2Cl_2 obserwowano dla membrany PERVAP-1060 przy natężeniu przepływu nadawy 160 kg/h. W zakresie stężeń nadawy 0,2-1% strumień ten wynosił 100-450 g/m^2h i był o 10% większy niż dla PERVAP-1070. Najgorzej prezentowały się obie membrany przy natężeniu przepływu nadawy 40 kg/h (strumień CH_2Cl_2 20-130 kg/m^2h), a strumienie permeatu dla obu membran były takie same.



Rys. 6. Zależność strumienia MIBK od składu nadawy, dla różnych natężeń przepływu nadawy przez moduł
Fig. 6. PV permeate fluxes of MIBK vs. feed composition for different feed flow rates through the module

Strumień MIBK (dla wartości 0,12% w nadawie) rośnie od 10 do 25 g/m^{2}h wraz ze wzrostem natężenia przepływu nadawy. Dla przepływu 40 kg/h zależności strumienia od składu nadawy są prawie identyczne dla obu membran, a wartości strumienia permeatu najmniejsze.

Strumień wody, przenikający przez membranę PERVAP-1070 wynosił ok. 60 g/m^{2}h, a przez membranę PERVAP-1060 ok. 230 g/m^{2}h.

3.3. Efektywność membran w procesach ciągłych

W trakcie pojedynczego stopnia procesu ciągłego usuwano 35-50% chlorku metylenu. Największy sumaryczny stopień usunięcia (D_s=90%), po czterech stopniach procesowych, osiągnięto na obu membranach przy natężeniu przepływu nadawy 40 kg/h. Natomiast w przypadku natężenia przepływu nadawy przez moduł, wynoszącego 160 kg/h, sumaryczny stopień usunięcia D_s wynosił 84%. Należy tu jednak wyraźnie podkreślić, że w tym pierwszym przypadku czas procesu był czterokrotnie dłuższy niż przy natężeniu przepływu nadawy 160 kg/h. Ogólnie, retentat po IV stopniu procesu ciągłego zawierał od 0,1% (obie membrany, przepływ 40 kg/h), do 0,2% CH_2Cl_2 w pozostałych szarżach. Zawartość MIBK w retentacie po IV stopniu wynosiła od 0,03% dla membrany PERVAP-1070 i nadawy 40 kg/h do 0,08% dla membrany PERVAP-1060 (160 kg/h). Sumaryczny stopień usunięcia D_s wyniósł dla MIBK 40-80%, w zależności od warunków prowadzenia procesu.

Przy wyborze optymalnej membrany i warunków procesowych decydujące znaczenie mają właściwości transportowe membran (gdyż selektywność badanych membran była wysoka) i hydrodynamiczne procesu. Im większy strumień chlorku metylenu transportowany przez membranę, tym mniejsza powierzchnia membran potrzebnych do oczyszczenia ścieku. Z tego punktu widzenia najlepsze wyniki dała szarża z membraną PERVAP-1060 i natężeniem przepływu nadawy 160 kg/h (najkrótszy czas potrzebny do osiągnięcia założonego stopnia usunięcia). Parametry tej szarży posłużyły do obliczeń powierzchni membran oraz kalkulacji

ekonomicznej procesu perwaporacyjnego usuwania chlorku metylenu ze ścieków po produkcji poliwęglanów. Przy strumieniu ścieków wynoszącym 15600 kg/h obliczona powierzchnia membran PERVAP-1060, niezbędna do usunięcia 80% chlorku metylenu i 45% MIBK, wynosi 460 m^2. Analiza ekonomiczna wykazała ponadto, że nowa metoda jest tańsza inwestycyjnie, a oszacowane koszty operacyjne powinny być dwukrotnie niższe niż w wariancie destylacyjnym.

4. Wnioski

1. Najlepsze właściwości separacyjne względem badanych ścieków wykazuje membrana PERVAP-1070.
2. Najlepsze własności transportowe obserwowano w przypadku membrany PERVAP-1060 przy natężeniu przepływu nadawy 160 kg/h. W zakresie stężeń nadawy 0,2-1% CH_2Cl_2 strumień CH_2Cl_2 wynosił 0,10-0,45 kg/m^2h. Przy mniejszych natężeniach przepływu różnica między własnościami transportowymi obu membran malała.
3. Niewielkie natężenie przepływu nadawy umożliwiało osiągnięcie wysokiego stopnia usunięcia CH_2Cl_2 - 90% i MIBK - 80%.
4. Dla szarży, w której osiągnięto najlepszą efektywność układu (membrana PERVAP-1060, natężenie przepływu nadawy przez moduł - 160 kg/h), sumaryczny stopień usunięcia CH_2Cl_2 wyniósł 85%, a dla MIBK - 45%.
5. Zastosowanie perwaporacji do oczyszczania ścieków z produkcji poliwęglanów jest technicznie możliwe i ekonomicznie uzasadnione, a wielkość zainstalowanej powierzchni membran, potrzebna do oczyszczenia 15600 kg/h z chlorku metylenu, powinna wynieść ok. 460 m^2.

Literatura

1. Néel J.: Introduction to Pervaporation [w:] Pervaporation Membrane Separation Processes; R.Y.M. Huang (Red.); Elsevier, Amsterdam 1991; s. 1-81.
2. Kujawski W.: Perwaporacja [w:] Narębska A. (red.), Membrany i procesy membranowe, Wyd. UMK, Toruń 1997, s. 187-228.
3. Kujawski W., Capała W., Porębski T.: Application of Membrane Pervaporation to the Dehydration of Ethanol, Proc. of 27th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering, Tatrianske Matliare, 2000, s. M13 1-10.
4. Blume I., Wijmans J.G., Baker R.W.: The Separation of Dissolved Organics from Water by Pervaporation, Journal of Membrane Science 1990, t. 49, s. 253-286.

5. Bennett M., Bridson B.J., England R., Field R.W.: Performance of PDMS and organofunctionalised PDMS membranes for the pervaporative recovery of organics from aqueous streams, Journal of Membrane Science, 1997, t. 137, s. 63-88.
6. Kujawski W.: Pervaporative Removal of Organics from Water using Hydrophobic Membranes. Binary Mixtures, Separation Science and Technology, 2000, t. 35, s. 89–108.

Abstract

Results of investigations on the removal of methylene chloride and ketones from aqueous solutions at the presence of inorganic salts were presented. The experiments were carried out both on a laboratory scale and on a pilot scale (i.e. a one-quarter technical scale) installations. The laboratory test cell was equipped with a membrane of the area of 170 cm^2. The pilot plant assembly included the plate-and-frame separation module equipped with a membrane of 1.5 m^2 area. Three organophilic membranes were evaluated on a laboratory scale: PERVAP-1060, PERVAP-1070 and PEBAX-4033. The separation and transport properties were determined (Figs. 2,3, Tab. 1,2). The PERVAP-1060 and PERVAP-1070 membranes exhibited better performance parameters than PEBAX-4033, so these former membranes were chosen for the experiments on the bigger scale. At the pilot scale experiments were carried out at the continuous process and various feed flow rate. The performed experiments enabled to establish the separation and transport properties as well as the efficiency of the separation modules loaded with PERVAP-1060 and PERVAP-1070 membranes. The four-step process allowed for the removal up to 90% of CH_2Cl_2 and up to 80% of ketones. The PERVAP-1070 membrane exhibited the highest selectivity with the separation factor over 400 in contact with water-CH_2Cl_2 mixture at the feed flow rate through the module of 160 kg/h. The permeate flux of CH_2Cl_2 was the highest for PERVAP-1060 and reached 0.45 kg/m^2h. The permeate flux of organics increased with increasing feed concentration and also increased when the feed flow rate was raised. The water permeate flux for each membrane was practically independent on both the feed flow rate and concentration of the organic compounds.