

## ОЧИСТКА НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД ФИЛЬТРОВАЛЬНО-СОРБЦИОННЫМИ МЕТОДАМИ

параметров процесса фильтрации рекомендуется плотность укладки  $100 \text{ кг/м}^3$ , скорость  $10 \text{ м/ч}$ , высоту загрузки не менее  $6 \text{ см}$ . Соблюдение вышеперечисленного позволит обеспечить очистку от нефтепродуктов свыше  $60 \%$ .

*Работа выполнялась по гранту Президента РФ МК-2282. 2005. 5, для поддержки молодых ученых кандидатов наук.*

### ЛИТЕРАТУРА

1. Тимонин А.С. Инженерно-экологический справочник. Т.2. – Калуга: Издательство Н. Бочкаревой, 2003. – 884 с.
2. Крылов И.О. Установка доочистки сточных и ливневых вод от нефтепродуктов/ И.О. Крылов, С.И. Ануфриев, В.И. Исаев// Экология и промышленность России. – 2002, июнь. – С. 17-20.
3. Перечень рыбохозяйственных нормативов: предельно допустимых концентраций (ПДК) и ори-

ентировочно безопасного уровня воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение. Изд. ВНИРО. Москва, 1999.

4. Лебедев И.А., Интенсификация очистки воды от взвесей методом фильтрации/ И.А. Лебедев, В.А. Сомин, Е.В. Кондратюк, Л.Ф. Комарова// Инженерная экология. – 2006, №2. – С. 20-27.

5. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984. – 448 с.

6. Государственный контроль качества воды. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. – 776 с.

7. Сильверстейн Р., Басслер Г., Морил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. – М: Мир, 1977. – 590 с.

8. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия: Пер. с англ. – М.: Мир, 1982.– 328 с.

9. Вата и маты из БСТВ: Гигиенический сертификат № 3464-К // Завод минерального волокна. – 2002.

## ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ ВОДНО-МАСЛЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

М.В. Андрюхова, И.Н. Аржанова, О.А. Напилкова

*Исследована возможность улучшения разделяющей способности композитной органической мембраны из поливинилиденфторида путем оптимизации рабочих условий ультрафильтрационного процесса разделения водно-масляных эмульсий. Определены зависимости селективности и проницаемости мембраны от состава разделяемой эмульсии. Изучено влияние поверхностно-активных веществ на эффективность мембранного разделения.*

### ВВЕДЕНИЕ

Во многих отраслях машиностроения при обработке металлических изделий широко используются различные вспомогательные и смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ). В связи с этим, в больших количествах образуются водно-масляные эмульсии и эмульсионно-содержащие сточные воды, которые перед подачей на очистные сооружения должны быть разделены на две фазы: водную и масляную, так, чтобы количество углеводородов (УВ) в водной фазе не превышала значения предельно-допустимой концентрации (ПДК) [2, 4].

В качестве перспективного современного метода для утилизации водно-масляных растворов в различных отраслях промышленности вот уже более 20 лет используются мембранные методы разделения, в том числе ультрафильтрация (УФ) [1]. Ультрафильтра-

ция – процесс мембранного разделения растворов высокомолекулярных и низкомолекулярных соединений. Движущей силой УФ является разность давлений по обе стороны мембраны (рабочее давление). Обычно этот процесс проводят при незначительных давлениях  $0,3\text{--}1 \text{ МН/м}^2$  (3 – 10 бар).

Разработка новых деталей, инструментов, методов обработки, а также новых СОЖ повышает требования к используемым мембранным методам.

В рамках представленных в данной статье исследований, лежит конкретная производственная задача улучшения ультрафильтрационного разделения отработанных водно-масляных эмульсий, используемых на одном из предприятий фирмы Daimler Chrysler (Германия). В течение 15 лет на этом предприятии весьма успешно использовалась композитная органическая мембрана из

поливинилиденфторида (ПВФ) на трубчатых модулях. В связи с переходом на новые типы СОЖ, селективность данной мембраны значительно ухудшилась. В настоящее время широкое использование приобретают неорганические керамические мембраны, которые обладают рядом преимуществ по сравнению с органическими [2, 3]. Замена на керамические мембраны требует высоких инвестиций. В связи с этим были проведены исследования, в ходе которых необходимо было установить, возможно ли улучшение качественных характеристик используемой на данном производстве мембраны. Это позволило бы продлить срок ее службы и избежать огромных затрат в связи с заменой на керамические.

Для решения поставленной задачи необходимо было рассмотреть следующие аспекты:

1. Влияние рабочих условий проведения процесса ультрафильтрации на качество разделения, а именно: разность давлений и рабочая температура разделяемой жидкости.

2. Оценка качественных и количественных характеристик мембраны в зависимости от концентрации масла в разделяемой эмульсии.

3. Влияние различных добавок, таких как поверхностно-активные вещества (ПАВ) на эффективность процесса ультрафильтрации.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Были исследованы два вида отработанных водно-масляных эмульсий, условно обозначенных А и В, которые показывают наибольшее ухудшение ультрафильтрационного разделения на мембране ПВФ.

Качественная характеристика мембраны (селективность), представлена в виде концентрации углеводов ( $C_{УВ}$ , мг/л) в водной фазе (пермеате). Количественной характеристикой является удельная производительность или проницаемость  $G$  (поток пермеата), рассчитанная в л/м<sup>2</sup>ч.

Ультрафильтрационные исследования проводились в лаборатории фирмы Daimler Chrysler (Штуттгарт, Германия) на опытной установке циркуляционного типа фирмы Guettling в полупромышленном масштабе с использованием трубчатого модуля HFM 251 с ПВФ - мембраной фирмы Abcoг-Dueгg. Технические данные этого модуля представлены в таблице 1.

Рис. 1 схематически показывает опытную мембранную установку. Разделяемая смесь из емкости 1, объемом 60 литров, на-

гретая до необходимой температуры подается насосом в мембранный модуль 2. По обе стороны мембраны создается разность давлений. Прошедший через мембрану пермеат, содержащий воду и растворимые в ней низкомолекулярные соединения, собирается в отдельную емкость 3.

Таблица 1  
Технические данные трубчатого мембранного модуля HFM 251

| Материал мембраны            | ПВФ                      |
|------------------------------|--------------------------|
| Диаметр пор                  | 0,01 мкм                 |
| Площадь мембраны             | 0,2 м <sup>2</sup>       |
| Длина модуля                 | 2800 мм                  |
| Диаметр модуля               | 42 мм                    |
| Давление на входе, max       | 5,9 бар                  |
| Давление на выходе, min      | 0,7 бар                  |
| Объемный расход              | 8 – 10 м <sup>3</sup> /ч |
| Давление пермеата, max       | 0,3 бар                  |
| Рабочая температура (рН = 8) | 50 <sup>0</sup> С        |
| Допустимое значение рН       | 2-10                     |

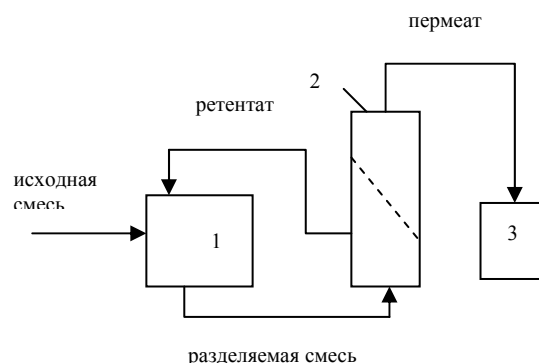


Рисунок 1 – Принципиальная схема разделения водно-масляной эмульсии: 1– емкость для разделяемой смеси; 2– УФ–мембранный модуль; 3– ёмкость для сбора пермеата

Обезвоженный надмембранный продукт – ретенат (концентрат) возвращается в исходную емкость 1 и циркулирует до достижения определенной концентрации эмульсии (50 – 60 масс. % воды). Как правило, остаточный объем эмульсии в исходной емкости составляет около 20 литров.

В ходе исследований производился постоянный отбор проб пермеата и разделяемой смеси. Рассчитывалась удельная производительность процесса, анализ концентрации УВ в пермеате и в исходной смеси производился на ИК спектрофотометре UNICAM с использованием кварцевой кюветы толщиной

## ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ ВОДНО-МАСЛЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

2 см. Спектры регистрировались в диапазоне 2500 – 3500 см<sup>-1</sup> [5].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно, эффективность мембранного разделения зависит от различных факторов, таких как разность давлений (рабочее давление), температура разделяемой смеси, скорость потока, концентрация разделяемой смеси и концентрация задерживаемых мембраной веществ (концентрация ретентата). Исследования по влиянию температуры разделяемой смеси и рабочего давления проводились при одинаковом составе эмульсии (10 % масла) в области температур 20 - 50<sup>0</sup> С, при двух значениях рабочего давления 0,5 и 1 бар. Как показали результаты, повышение температуры и давления может положительно влиять на эффективность мембранного разделения. В случае ультраfiltrации отработанной эмульсии А рисунок 2 наглядно пока-

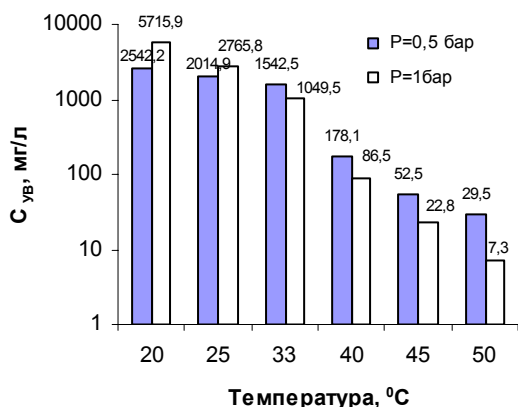


Рисунок 2 – Зависимость концентрации углеводов в пермеате от температуры разделяемой эмульсии

зывает при P=0,5 бар уменьшение концентрации УВ с 2545 мг/л до 30 мг/л с увеличением температуры. При изменении давления до 1,0 бар значение концентрации углеводов понижается до 7 мг/л при T = 50<sup>0</sup> С, что ниже предельно-допустимой концентрации (ПДК углеводов в пермеате по нормам Германии 20 мг/л). Производительность процесса значительно увеличивается при повышении температуры разделяемой смеси с 30 до 50<sup>0</sup> С и имеет максимальное значение 161 л/м<sup>2</sup>ч при P=1 бар (рис.3).

Такое улучшение разделительных характеристик мембраны с увеличением температуры можно объяснить уменьшением вязкости разделяемой смеси и отводимого пермеата, что в свою очередь положительно

влияет на механизм транспорта компонентов смеси через мембрану. Увеличение рабочего давления ведет к увеличению скорости надмембранного потока, что приводит к уменьшению концентрационной поляризации.

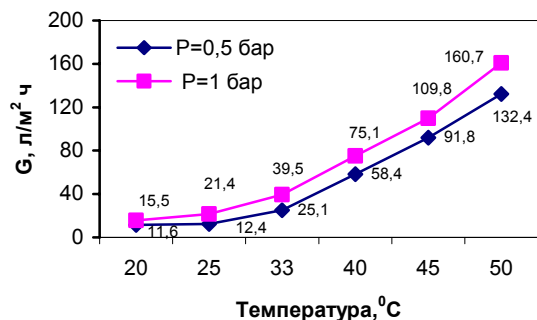


Рисунок 3 – Зависимость проницаемости от температуры разделяемой эмульсии

Аналогичные исследования с эмульсией В показали, что достичь необходимой эффективности разделения на этом образце мембраны не удалось. Несмотря на улучшение селективности при увеличении рабочего давления с 0,5 до 1 бар в области температур 40 – 50<sup>0</sup> С, концентрация УВ в пермеате превышает ПДК и составляют порядка 1500 мг/л.

Далее была проведена оценка разделительной способности мембраны от концентрации разделяемой эмульсии (таблица 2).

Таблица 2  
Влияние концентрации масла в разделяемой смеси на процесс УФ

| С <sub>масла</sub> , масс. % | С <sub>УВ</sub> , мг/л | G, л/м <sup>2</sup> ч |
|------------------------------|------------------------|-----------------------|
| Эмульсия А                   |                        |                       |
| 10*                          | 81                     | 21                    |
| 10**                         | 86                     | 24                    |
| 8,5*                         | 34                     | 53                    |
| 7*                           | 11                     | 96                    |
| Эмульсия В                   |                        |                       |
| 9,2*                         | 1983                   | 25                    |
| 9,2**                        | 1476                   | 38                    |
| 5,5*                         | 561                    | 34                    |
| 5,5**                        | 62                     | 40                    |

Примечание. \* -P = 0,5 бар\*\* -P = 1 бар

Как показали экспериментальные данные, уменьшение содержания масла с 10 до 7 % приводит к существенному улучшению качества пермеата, концентрация УВ в котором составляет 11 мг/л (P=0,5 бар). Удельная производительность мембраны также возрастает до 96 л/м<sup>2</sup>ч. Уменьшение содержания масла в разделяемой эмульсии В с 9,2 % до 5,5 % позволяет уменьшить концентрацию УВ

в водной фазе почти в 24 раза до 62 мг/л (при  $P=1$  бар). Проницаемость увеличивается до 40 л/м<sup>2</sup>ч. Эти исследования показывают, насколько существенно влияет концентрация разделяемой смеси на эффективность ультрафильтрационного разделения.

Как известно, положительно влиять на эффективность мембранного разделения могут поверхностно-активные вещества (ПАВ) [1]. Исходя из анализа литературных данных можно предположить, что при использовании мембраны из поливинилиденфторида в качестве таких ПАВ могут быть использованы катионактивные вещества. Для исследуемых эмульсий А и В были опробованы три продукта фирмы Henkel: P3-ferrolin 8682, P3-ferrolin 8687, катионактивный тензит (КАТ) HSR-CMW и четвертичное соединение аммония (ЧСА). Исследования проводились при  $T=40^{\circ}\text{C}$  и разности давлений 0.5 и 1 бар при различных концентрациях ПАВ.

Было установлено, что добавление к эмульсии А (10% масла) P3-ferrolin 8682 и 8687 не оказывают положительного эффекта на процесс ультрафильтрации. Добиться снижения содержания УВ в пермеате до концентрации 6 мг/л удалось при концентрации 1000 мг/л ( $P=1$  бар) тензита HSR-CMW. Производительность процесса возрастает с 21 (при исходных данных) до 87 л/м<sup>2</sup>ч.

Для разделения эмульсии В были использованы 2 катионактивных вещества: четвертичное соединение аммония (ЧСА) и тензит HSR-CMW. Использование ЧСА в качестве эффективной добавки не дает положительных результатов. Снижения концентрации УВ в пермеате ниже предельно-допустимой удалось добиться добавлением тензита HSR-CMW концентрацией 2500 мг/л ( $P=1$  бар). Производительность мембраны увеличилась до 58 л/м<sup>2</sup>ч. Такое существенное изменение разделительной способности мембраны может быть обусловлено взаимодействием между компонентами раствора и вводимого ПАВ, а также способностью ПАВ адсорбироваться на поверхности мембраны, увеличивая гидрофильность ее поверхности, что в свою очередь способствует увеличению селективной избирательности мембраны.

Одним из важных критериев для промышленного использования мембран является срок их службы [1– 3]. Проведенные исследования установили, что селективность ПФФ-мембраны ухудшается в процессе работы. Так, эксплуатация мембраны при обезвоживании эмульсии А в течение 130 часов

приводит к увеличению концентрации УВ в пермеате с 81 мг/л до 178 мг/л. Производительность также увеличивается с 21 до 58 л/м<sup>2</sup>ч. Разделение эмульсии В после 35 опытов показало ухудшение селективности с 58 мг/л до 1983 мг/л. Таким образом, в процессе ультрафильтрационного разделения весьма значительно ухудшается селективность мембраны вследствие изменения ее структуры. Улучшения разделительных характеристик мембраны можно добиться используя ПАВ не только как эффективную добавку, а также в качестве пластификатора (обработка поверхности мембраны перед эксплуатацией).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлены оптимальные параметры процесса: рабочее давление и температура разделяемой эмульсии и определены граничные значения концентрации масла в разделяемых эмульсиях. Предложено использование катионактивных ПАВ в качестве эффективной добавки для разделяемой эмульсии, а также в качестве пластификатора материала мембраны.

Таким образом, показана возможность улучшения разделяющей способности органической мембраны из поливинилиденфторида, что позволяет продлить срок службы мембраны, повысить не только эффективность процесса, но и его экономичность.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Дытнерский Ю.И. Баромембранные процессы / Ю. И. Дытнерский. – М.: Химия, 1986. – 272 с.
2. Melin T. Einsatzmoeglichkeiten der Membrantechnik in der Prozessindustrie. Konferenz-Einzelbericht: 8. Aachener Membran Kolloquium. – Aachen, 2001. – S. 197 – 213.
3. Lescoche P. Innovative Modulkonzeption fuer keramische Mikro- und Ultrafiltrationsrohrmembranen / P. Lescoche, B.Blasi, B.Ruschel // Konferenz-Einzelbericht: 8. Aachener Membran Kolloquium. – Aachen, 2001. – S. 13 – 22.
4. Mueller H. Neue Modultechnik fuer die Ultrafiltration / Mueller H., Graff M // Konferenz-Einzelbericht: 8. Optimierungspotentiale bei Prozessstoffen in der Grossserienfertigung. – Bad Nauheim, 2001. –S. 111 – 140.
5. Normenausschuss Wasserwesen (NAW) im DIN Deutsches Institut für Normung e.V., Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H), DIN 38409-H 18, Bestimmung von Kohlenwasserstoffen (H18), Beuth Verlag GmbH, Berlin, 1981.