

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

На правах рукописи

Копылова Лариса Евгеньевна

**КОАЛЕСЦЕНТНО-МЕМБРАННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ
ПРЯМЫХ ЭМУЛЬСИЙ**

05.17.18 – Мембраны и мембранная технология

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель
кандидат технических наук, доцент
Свитцов Алексей Александрович

Москва – 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. Литературный обзор.....	11
1.1 Эмульгирование.....	11
1.2 Устойчивость эмульсий.....	15
1.3 Эмульгированные нефтепродукты: факторы, влияющие на их устойчивость.....	19
1.4 Разрушение эмульсий.....	21
1.4.1 Механические методы.....	22
1.4.2 Физико-химические методы.....	25
1.4.3 Химические методы.....	27
1.4.4 Биологические методы.....	28
1.4.5 Мембранные методы выделения нефтепродуктов.....	28
1.4.5.1 «Замасливание» мембран и методы борьбы с ним.....	31
1.4.6 Контактная коалесценция.....	39
1.4.6.1 Механизм процесса контактной коалесценции.....	41
1.4.7 Выводы.....	49
2. Методическая часть.....	50
2.1 Реагенты и материалы.....	50
2.1.1 Моторное масло.....	50
2.1.2 Поверхностно – активные вещества.....	51
2.1.3 Исследованные мембраны.....	52
2.1.3.1 Методика гидрофилизации поверхности мембран.....	56
2.1.4 Коалесцирующие материалы.....	57
2.2 Аналитическое обеспечение экспериментальной работы.....	61
2.2.1 Методика приготовления модельных эмульсий.....	61
2.2.1.1 Методика приготовления растворов поверхностно – активных веществ... ..	63
2.2.1.2 Методика эмульгирования.....	66
2.2.2 Методика определения размера капель эмульсии.....	68

2.2.2.1 Сравнение среднего размера капель эмульсии, стабилизированной различными методами	70
2.2.3 Методика оценки устойчивости эмульсии	72
2.2.4 Методика определения концентрации нефтепродуктов в воде	74
2.3 Экспериментальные установки.....	79
2.3.1 Стенд №1. Мембранная установка для плоских полимерных мембран.....	80
2.3.2 Стенд № 2. Мембранная установка для трубчатых керамических мембран .	83
2.3.3 Стенд №3. Коалесцирующий фильтр.....	85
2.3.4 Модификация стенда № 2. Коалесцентно-мембранная установка	87
3. Результаты и их обсуждение.....	89
3.1 Мембранное разделение эмульсии.....	89
3.1.1 Разделение эмульсии на полимерных мембранах	89
3.1.1.2 Сравнение динамики изменения удельной производительности полимерных мембран при разделении эмульсий, стабилизированных различными методами.....	91
3.1.1.3 Влияние модификации мембраны на замасливание.....	92
3.1.1.4 Влияние исходной концентрации масла на замасливание	93
3.1.2 Разделение эмульсии на керамических мембранах	94
3.2. Исследование влияния коалесцентных загрузок на процесс разделения эмульсии.....	97
3.3 Исследование процесса разделения эмульсии на коалесцентно-мембранной установке	102
3.5 Апробация разработанного технологического решения.....	109
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	111
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	112
ПРИЛОЖЕНИЕ	121

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования

Согласно государственному докладу Министерства природных ресурсов и экологии РФ «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации» в 2013 году в водные объекты страны было сброшено более 2200 т нефтепродуктов. Более 75% нефтяных загрязнений попадают в гидросферу при «штатных» безаварийных ситуациях вследствие несовершенства используемых технологий. Источником загрязнения водоемов нефтепродуктами являются производственные стоки предприятий нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, теплоэнергетики, металлургии, машиностроения, а также ливневые стоки, аккумулирующие загрязнения с дорожного полотна и территорий автотранспортных предприятий, автозаправочных станций, автомоек и других служб городского хозяйства (таблица 1).

Таблица 1 – Содержание нефтепродуктов в различных видах сточных вод [1].

Вид сточной воды	Нефтепродукты, мг/л
Нефтехранилища	500-15 000
Нефтеперерабатывающие заводы	1 000-3 000
Машиностроительные заводы (общий сток)	25-400
Ливневый сток городской	20-70

В условиях постоянного ужесточения нормативных показателей по очистке сточных вод и в связи с необходимостью предотвращения снижения качества водных ресурсов страны необходимы технологические решения, позволяющие эффективно, без применения реагентов и без образования вторичных отходов очищать стоки от нефтепродуктов до допустимых значений.

Таблица 2 – Предельно допустимое содержание масла для некоторых технологий.

№ п/п	Норматив	Концентрация нефтепродуктов, мг/л
1.	СанПиН 2.1.4.10749-01 "Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды"	1,0
2.	Норматив ПДК очищенной сточной воды, поступающей в водоем рыбохозяйственного назначения (ГК РФ по Рыболовству, Приказ №98 от 28.04.98)	0,05
3.	Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. ГН 2.1.5.689-98	0,1-0,3
4.	ГОСТ 20995-75 «Котлы паровые стационарные давлением до 3,9 МПа. Показатели качества питательной воды и пара»	0,5-3,0
5.	ГОСТ 9.314-90 «Вода для гальванического производства и схемы промывок общие требования»	0,5

В настоящее время накоплен большой опыт очистки нефтесодержащих сточных вод, однако универсальных и надежных методов очистки нет. Во многих случаях на практике реализуются малоэффективные проекты, которые не учитывают особенности состава и фазового состояния нефтепродуктов в стоках, а также свойства содержащихся в них сопутствующих веществ. Нефтесодержащие сточные воды являются многокомпонентными, многофазными водными системами и находятся, как правило, в стабилизированном различными факторами состоянии, что значительно усложняет их переработку. Вопрос выделения нефтепродуктов из стоков и их утилизация на производстве обычно вообще не рассматриваются.

Наиболее сложной является проблема переработки стоков с малой концентрацией нефтепродуктов (до 500 мг/л), которые всегда находятся в

стабилизированном состоянии за счет действия различных факторов. Такие системы возникают в том числе после первого этапа очистки механическими методами отстаивания в нефтеловушках. К таким эмульсиям относятся и кубовые остатки атомных электростанций - жидкие радиоактивные отходы (ЖРО). Кубовые остатки образуются после глубокого упаривания ЖРО, и в них, естественно, содержится эмульгированное машинное масло. Его наличие крайне негативно влияет на эффективность работы селективных неорганических сорбентов, задерживающих основные радионуклиды кубовых остатков – цезий 137 и стронций 90.

Отсутствие надежных и универсальных методов выделения тонкодиспергированных нефтепродуктов из стоков является актуальной задачей. Разработке высокоэффективной технологии решения этой задачи посвящена данная работа.

Степень разработанности темы

В последние годы тематика прикладных научных исследований в области промышленной экологии, да и в целом химической технологии, все чаще касается гибридных технологий, т.е. объединенных процессов разделения, влияющих друг на друга, с получением не просто аддитивного, но заметно превышающего простое сложение результата. Мембранные процессы разделения в таких объединениях занимают лидирующие позиции, а гибридные мембранные технологии существуют уже как самостоятельное направление и в науке, и в технике. Примерами могут служить: мембранные контакторы, объединяющий диффузию в мембране и абсорбцию; мембранный реактор, объединяющий химическую реакцию и селективный мембранный вывод продукта; мембранная флотация, возникшая из соединения мембранного диспергирования газа и обычной флотации и т.д. В предлагаемом технологическом решении гибридизация процессов основана на непрерывной контактной коалесценции капель эмульсии в примембранном слое, позволяющей защитить мембрану от

«замасливания», с мембранной очисткой от остаточных нефтепродуктов, что позволяет кардинально интенсифицировать процесс разделения эмульсии.

Такой гибридизации в научных публикациях обнаружено не было. Самостоятельно же процессы коалесценции и мембранного разделения эмульсий исследовались широко, результаты также широко представлены в публикациях и тщательно изучены.

Большой вклад в изучение коалесценции внес Ю.П. Седлухо [2-5]. Его работы содержат теоретическое описание процесса коалесценции, основанное на большом экспериментальном опыте. Следует отметить, что процесс коалесценции в литературе носит именно описательный характер, т.е. не содержит общепринятого теоретического обоснования механизма процесса, отсутствует точное математическое описание процесса.

Мембранному разделению прямых эмульсий также посвящено множество работ, широко данная тема начала изучаться с 70-х годов XX века. Среди научных трудов по данной теме хотелось бы отметить работы Ли и Липпа с соавторами, касающиеся фундаментального описания процесса мембранного разделения эмульсий [6-7]. К сожалению, практического воплощения в широком масштабе этот процесс не нашел.

Цель и задачи

Целью работы является разработка гибридной коалесцентно-мембранной технологии разделения прямых эмульсий для создания инструмента, который позволит минимизировать антропогенное влияние на окружающую среду стоков, содержащих нефтепродукты.

Задачи, которые необходимо было решить для достижения данной цели:

- 1) выявление факторов стабилизации эмульсий масла в сточных водах;
- 2) установление факторов, оказывающих влияние на мембранное разделение устойчивых низкоконцентрированных прямых эмульсий;
- 3) исследование механизма контактной коалесценции;

4) разработка установки для разделения прямых эмульсий по гибридной коалесцентно-мембранной технологии.

Объект и предмет исследования

Объектом исследования является комплексный процесс воздействия на прямые эмульсии с целью их разрушения и вывода масла из воды, сочетающий контактную коалесценцию и мембранное разделение.

Предметом исследования является эмульсия масла в воде с позиции ее устойчивости, взаимодействия с твердой фазой, коалесценции и мембранной проницаемости.

Научная новизна исследования

Показано приоритетное влияние контактной коалесценции капель эмульсии внутри пористой структуры мембран на процесс их замасливания.

На основе модифицированной математической модели контактной коалесценции определены параметры коалесцирующего материала, влияющие на эффективность процесса коалесценции.

Предложена структурная схема совмещенного процесса «перехватывающая коалесценция – мембранное разделение», предотвращающая замасливание мембраны с сохранением непрерывного режима разделения.

Разработано конструкторское решение аппарата для проведения совмещенного процесса разделения прямых эмульсий.

Теоретическая и практическая значимость исследования

Разработан и изготовлен пилотный вариант коалесцентно-мембранного аппарата для проведения совмещенного процесса разделения прямых эмульсий. По результатам сравнительных испытаний различных мембран предложен оптимальный тип мембран – одноканальная трубчатая мембрана с наружным активным слоем на основе керамики.

Разработана технологическая схема пилотной установки и проведены успешные испытания установки, включающей коалесцентно-мембранный аппарат, на предприятии ФГУП «Радон» при очистке жидких радиоактивных отходов, содержащих эмульгированную масляную фазу. На базе пилотной установки планируется создание промышленных установок широкого профиля.

Материалы работы используются при чтении курсов «Сорбционные процессы», «Введение в мембранную технологию», при выполнении курсовых проектов и дипломных работ.

Апробация результатов исследования

Основные результаты диссертационной работы были представлены на Международном водно-химическом форуме (г.Минск, 2012), Научно-практическом семинаре «Мембранные беседы» (г.Тула, 2012), 4th International Conference «Bionanotox» (Heraklion, 2013), Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Мембраны-13» (г.Владимир 2013), VII Международном Водно-химическом форуме (г.Москва, 2013).

Публикации

По результатам исследований опубликованы 8 статей, в том числе 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК Министерства образования и науки РФ для опубликования основных научных результатов диссертаций.

1. Копылова Л. Е., Лакина Т. А., Свитцов А. А., Каширин А. О., Булатников В. В. Коалесцирующая фильтрация как метод очистки нефтесодержащих сточных вод // МИР НЕФТЕПРОДУКТОВ. Вестник Нефтяных Компаний. 2012. №12. С.33-38.
2. Kopylova L. E., Kashirin A. O., Svitsov A. A. Hybrid technology for separation of oil-in-water emulsions combining coalescing filtration and microfiltration // Journal of Petroleum Chemistry. 2013. V. 53. N. 8. P. 585-589.

3. Kopylova L. E., Sedysheva S. A., Svittsov A. A. Membrane emulsification in extraction processes // *Journal of Petroleum Chemistry*. 2015. V. 55. N. 10. P. 847-861.
4. Копылова Л. Е., Седышева С. А., Свитцов А. А. Мембранное эмульгирование в процессах экстракции // *Мембраны и мембранная технология*. 2012. Т.2. №4. С. 260-275.
5. Копылова Л. Е., Свитцов А. А., Каширин А. О. Гибридная технология разделения водомасляных эмульсий, сочетающая коалесцентную фильтрацию и микрофильтрацию // *Мембраны и мембранная технология*. 2013. Т.3. №4. С. 277-282.
6. Копылова Л. Е., Каширин А. О., Свитцов А. А., Каширина О. В. Гибридная технология разделения водомасляных эмульсий, сочетающая коалесцентную фильтрацию и микрофильтрацию // *Успехи в химии и химической технологии*. 2013. Т. 27. № 8 (148). С. 130-133.
7. Копылова Л. Е., Свитцов А. А. Комбинация с нужным результатом: сочетание процессов коалесцирующей фильтрации и мембранного разделения для очистки воды от эмульгированных нефтепродуктов // *Water magazine*. 2014. № 5 (81). С. 46-47.
8. Копылова Л. Е., Свитцов А. А., Хабибова Н. З. Очистка воды мембранной экстракцией // *Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение*. 2015. № 2015/9 (93). С. 18-21.

1. Литературный обзор.

1.1 Эмульгирование

Изучение методов разделения эмульсий неразрывно связано с вопросами создания эмульсий и их устойчивости. Зная причины, условия и закономерности формирования эмульсий, можно рассуждать о методиках их разрушения и выделения дисперсной фазы.

Прямые эмульсии представляют собой дисперсные системы, в которых дисперсная фаза – масло (неполярная жидкость), а дисперсионная среда – вода (полярная жидкость).

Образование эмульсии может происходить самопроизвольно или быть результатом принудительного диспергирования, то есть приложения к ней энергии извне. Самопроизвольное эмульгирование приводит к формированию микроэмульсий – термодинамически устойчивых систем, по своим свойствам и строению наиболее близких лиофильным коллоидным системам. Основное условие их формирования – минимальное поверхностное натяжение на границе фаз [8]. Сама по себе эмульсия, в состав которой входят только два компонента (дисперсная фаза и дисперсионная среда), является термодинамически неустойчивой системой. Такие системы стремятся прийти в устойчивое состояние, уменьшая площадь поверхности контакта фаз, т.е. расслоившись на две сплошные фазы. Иногда после расслоения в водной фазе наблюдается сильно разбавленная эмульсия, остающаяся устойчивой длительное время. Для достижения устойчивости эмульсии необходим эмульгатор.

Методы принудительного формирования дисперсной фазы в общем можно разделить на конденсационные и дисперсионные. При конденсационном методе эмульгирования жидкость, выступающую в роли дисперсной фазы, нагревают до кипения, образующийся пар через эжектор подают в толщу жидкости – дисперсионной среды, куда предварительно введен эмульгатор.

Таким образом, создаются условия для пересыщения пара дисперсной фазы и его конденсации в дисперсионной среде. Процесс проводится при механическом перемешивании, что обеспечивает равномерное распределение центров каплеобразования. Данным методом можно получить эмульсии с размером капель порядка 20 мкм. Размер капель зависит от давления пара, диаметра сопла, через которое пар вводится в дисперсионную среду, и типа эмульгатора. Метод применим только для эмульгирования органической жидкости с температурой кипения ниже, чем температура кипения воды [9].

Факторы, влияющие на эффективность конденсационного процесса эмульгирования, следующие:

- температура: увеличение температуры приводит к уменьшению вязкости, что способствует эмульгированию. Кроме того, заметно влияние температуры на величину межфазного натяжения жидкостей, которое уменьшается с ростом температуры;

- перемешивание: очевидно, что энергичное перемешивание системы из двух несмешивающихся жидкостей приводит к уменьшению размера капель дисперсной фазы и способствует образованию более устойчивой эмульсии. Слабое перемешивание, наоборот, приводит к разрушению эмульсии из-за интенсификации взаимодействий капель дисперсной фазы при их столкновениях и коалесценции последних.

Методы диспергирования представляют собой различные способы механического перемешивания. Самый простой – способ прерывистого встряхивания. Встряхивание может быть организовано как в ручном режиме, так и с использованием специальной аппаратуры. Размер капель в эмульсии при этом составляет 50-100 мкм.

Капли меньшего размера получают в смесителях – аппаратах с мешалкой. Как правило, стенки аппаратов снабжены отбойными перегородками, дополнительно турбулизирующими поток (Рисунок 1).

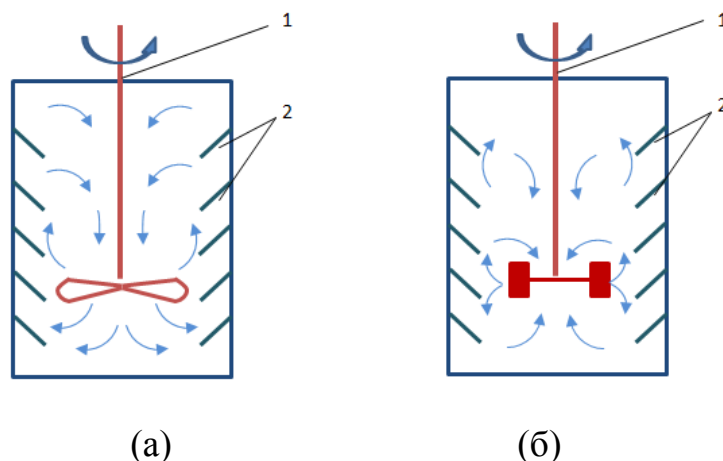


Рисунок 1 – Схематическое изображение перемещения жидкости в сосуде с отбойными перегородками: а – с пропеллерной мешалкой, б – с турбинной мешалкой; 1 – мешалка, 2 – отбойные перегородки.

На размер капель больше всего влияет скорость вращения мешалки. В смесителях получают эмульсии с размером капель порядка 5 мкм.

Еще больше снизить размер капель позволяют коллоидные мельницы – устройства, основными элементами в которых являются неподвижный статор и вращающийся на большой скорости ротор. Попадая в зазор между ними, несмешивающиеся жидкости почти мгновенно эмульгируются до размера капель порядка 2 мкм.

Смесители и коллоидные мельницы больших производительностей снабжаются системой охлаждения.

Предельно малую величину капель в эмульсиях обеспечивают гомогенизаторы. Они бывают ультразвуковые и высокого давления. Принцип действия последних заключается в экструзии жидкости через малые отверстия. Насосом высокого давления жидкость нагнетается в седло клапана и далее проходит через узкий регулируемый зазор, создаваемый клапаном (Рисунок 2). Здесь давление в жидкости резко падает, но возрастает скорость и турбулентность потока. В результате такой обработки происходит эффективное эмульгирование.

В ультразвуковых гомогенизаторах эмульгирование происходит за счет кавитационных явлений на границе раздела фаз. Эмульсии, полученные с

помощью ультразвуковой обработки, характеризуются высокой устойчивостью и малым размером капель дисперсной фазы (до 0,1 мкм).

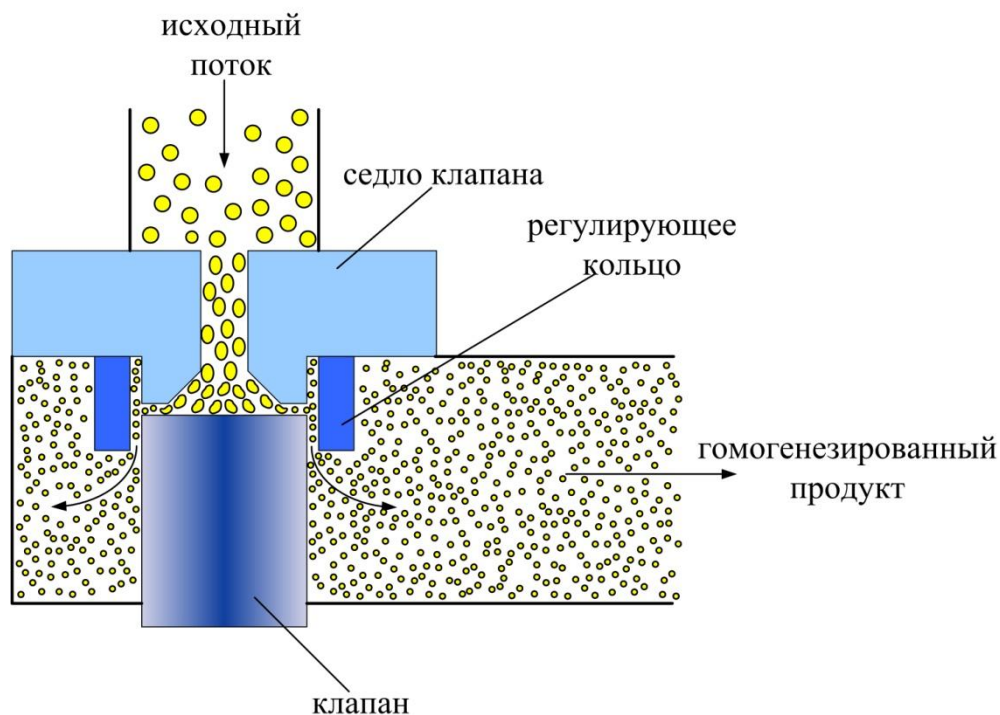


Рисунок 2 – Схема получения эмульсии в гомогенизаторе.

Особый интерес в последнее время представляет мембранное эмульгирование, когда через мембрану продавливается диспергируемая жидкость в движущуюся дисперсионную среду. Эмульсия при этом получается монодисперсной (Рисунок 3). Меняя величину рабочего давления, пористость мембран и скорость потока, можно получать эмульсии с заданным размером капель дисперсной фазы.

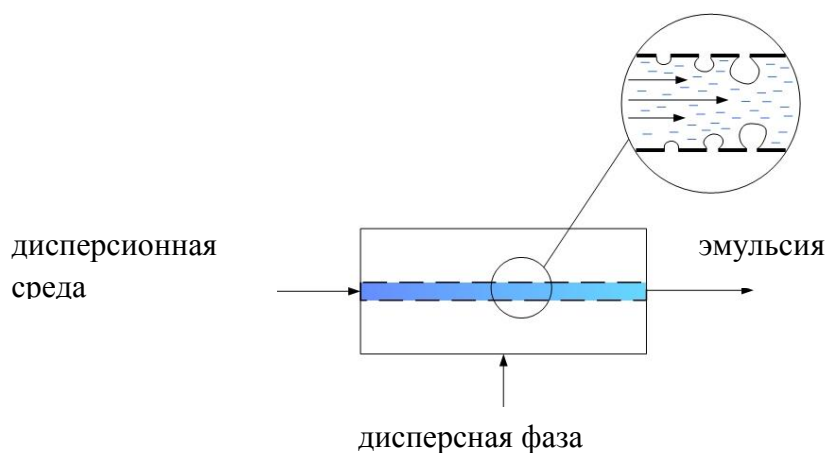


Рисунок 3 – Схематическое представление процесса мембранного эмульгирования.

1.2 Устойчивость эмульсий

Неразрывно с проблемами эмульгирования связаны проблемы устойчивости эмульсий. Понятие «устойчивости», применяемое к эмульсиям, означает способность эмульсии сохранять постоянным число и размер капель дисперсной фазы. Различают кинетическую и агрегативную устойчивость [10-11].

Кинетическая устойчивость (седиментационная устойчивость) – это способность эмульсии противостоять седиментации или всплытию капель дисперсной фазы, то есть способность противостоять действию стоксовой силы. Кинетическую устойчивость K_y можно оценить через следующее выражение:

$$K_y = \frac{1}{v} = \frac{9\eta}{2\Delta\rho r^2 g} \quad (1)$$

где v – средняя скорость всплытия или оседания капель дисперсной фазы,

η – вязкость дисперсионной среды,

$\Delta\rho$ – разность плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды,

r – радиус капель дисперсной фазы,

g – ускорение свободного падения.

Кинетическая устойчивость применима только для эмульсий с размером капель менее 50 мкм и концентрацией дисперсной фазы менее 3%.

Выражение для кинетической устойчивости основывается на уравнении Стокса, которое справедливо при ряде условий:

- 1) Частицы должны быть сферической формы.
- 2) Система должна иметь достаточно низкую концентрацию дисперсной фазы для того, чтобы можно было пренебречь столкновениями капель дисперсной фазы в результате броуновского движения.
- 3) Емкость, в которой происходит седиментация, должна быть намного больше размера частиц для снижения влияния пристеночных эффектов.
- 4) Скорость всплытия должна быть постоянной.
- 5) Скорость всплытия должна быть небольшой, в противном случае возникает турбулентное течение и невозможно использовать кинематическую вязкость, соответствующую ламинарному режиму течения.

Агрегативная устойчивость – устойчивость эмульсии к коалесценции, т.е. способность капель дисперсной фазы при столкновении друг с другом или с границей раздела фаз сохранять свой первоначальный размер.

Мерой агрегативной устойчивости является скорость коалесценции, которая чем ниже, тем система устойчивее. Количественно агрегативную устойчивость можно выразить через время существования эмульсии, которое определяется как отношение высоты столба эмульсии к средней линейной скорости самопроизвольного разрушения (расслоения).

Стабилизирующее действие сводится к созданию энергетического барьера, препятствующего процессу коалесценции капель дисперсной фазы.

Стабилизирующие факторы:

- кинетическое действие адсорбционных слоев;
- структурно-механическое действие адсорбционных слоев;
- расклинивающее давление;
- двойной электрический слой (ДЭС);
- бронирующая оболочка.

К слабому стабилизирующему фактору относится кинетическое стабилизирующее действие адсорбционных слоев. Стабилизация происходит благодаря увеличению поверхностной энергии в местах утоньшения пленки. Уменьшение толщины пленки приводит к локальному понижению адсорбции, что выражается в возникновении двумерных давлений. Локальная разность двумерных давлений приводит к токам жидкости, подпитывающим утоньшение. Это явление называется эффект Гиббса-Марангони. Кинетическое действие адсорбционных слоев является достаточно слабым стабилизирующим фактором.

Промежуточным по своему стабилизирующему действию (в сравнении с кинетическим и структурно-механическим действием адсорбционных слоев) является расклинивающее давление. Представление о расклинивающем давлении ввел Б.В. Дерягин, эта теория тесно связана с работами А.Н. Фрумкина по термодинамической устойчивости смачивающих пленок [11].

Сближение двух капель дисперсной фазы первоначально происходит без совершения работы и изменения свободной энергии, однако, при достижении некоторого критического расстояния, когда происходит перекрытие поверхностных слоев, в результате чего между каплями возникает давление, обусловленное как межмолекулярным взаимодействием веществ дисперсионной среды и дисперсной фазы, так и взаимодействием сближающихся фаз. Положительное расклинивающее давление ведет к увеличению толщины пленки между фазами, т.е. оказывает стабилизирующее действие. В случае, когда расклинивающее давление отрицательно по величине, т.е. больший вклад вносят силы притяжения, то пленка между фазами утончается и капли коалесцируют.

Кардинальная стабилизация лиофобных систем основана на лиофилизации поверхности капель дисперсной фазы путем создания адсорбционного слоя ориентированных перпендикулярно поверхности раздела молекул поверхностно-активного вещества (ПАВ), либо благодаря формированию на границе двойного электрического слоя. При малой концентрации электролита в дисперсионной среде ДЭС имеет размытые границы, вокруг капли дисперсной фазы формируется гидратная оболочка значительной толщины, и при сближении капель с такими оболочками наблюдается положительное расклинивающее давление.

Сильным стабилизирующим фактором является формирование защитных слоев с упруго-вязкими и пластичными свойствами. Такие защитные оболочки могут формироваться в результате адсорбции ПАВ и высокомолекулярных соединений (различные природные и синтетические полимеры), или в результате «прилипания» мелкодисперсных частиц, образующих «бронирующую» оболочку.

Стабилизирующее действие ПАВ основано на адсорбции и определенной ориентации молекул, имеющих дифильное строение, на межфазной поверхности, что обеспечивает снижение поверхностного натяжения.

Следует отметить, что значительное снижение межфазного натяжения на межфазной границе не всегда имеет место при стабилизации в результате адсорбции эмульгатора. В роли эмульгатора может выступать вещество со

слабовыраженными поверхностно-активными свойствами. В таком случае речь идет о бронирующих оболочках и твердых эмульгаторах. Такой твердый эмульгатор представляет собой частицу с мозаичным строением поверхности, т.е. на частице должны быть лиофобные участки, которые будут смачиваться дисперсной фазой, и лиофильные участки, которые будут связаны с дисперсионной средой.

Как уже раньше отмечалось, возможно приготовление устойчивой эмульсии и без добавления эмульгатора. Такие эмульсии представляют собой разбавленные системы, концентрация дисперсной фазы не превышает 2%. Размер капель в подобных эмульсиях, как правило, порядка 10 мкм. Такие эмульсии по своему поведению похожи на гидрозолы и называются масляными гидрозолями [9].

Свойства масляных гидрозолей определяются электрическим зарядом на поверхности капель дисперсной фазы, электропроводностью и диэлектрической проницаемостью эмульсии. Основным фактором, обуславливающим устойчивость разбавленных прямых эмульсий, является двойной электрический слой. ДЭС является результатом соприкосновения двух фаз, обладающих избыточной поверхностной энергией, и обуславливает снижение межфазного поверхностного натяжения, тем самым оказывая стабилизирующее действие на эмульсию.

В общем случае выделяют три механизма формирования ДЭС [10]:

1. Ионизация поверхности.
2. Избирательная адсорбция ионов.
3. Адсорбция полярных молекул, т.е. ДЭС формируется за счет специфичной ориентации полярных молекул.

Электрофоретические исследования масляных гидрозолей позволили установить наличие отрицательного заряда капель дисперсной фазы. Первоначально отрицательный заряд объяснялся избирательной адсорбцией OH^- ионов (имеющихся в эмульсии вследствие ионизации воды) из воды поверхностью капель масла. Было установлено, что величина заряда (дзета-

потенциала) не зависит от природы масла и лежит в диапазоне от -50 до -60 мВ. Установлена зависимость величины дзета-потенциала от рН эмульсии, которая описывается изотермой адсорбции Штерна, т.е. чем больше рН, тем больше по абсолютной величине заряд [12-14]. При этом величина дзета-потенциала не зависит от природы присутствующего в растворе электролита [13].

Отрицательный заряд на поверхности капель может быть объяснен правилом Кёна [10], согласно которому при контакте двух фаз отрицательно заряжается та, у которой диэлектрическая проницаемость меньше: диэлектрическая проницаемость воды равна 81, масла (нефти) - $\approx 2,1$.

Теория избирательной адсорбции ОН-ионов на поверхностях капель дисперсионной среды с развитием аналитических методов исследования была опровергнута. Была выдвинута новая теория объяснения отрицательного заряда – перенос заряда между молекулами воды в связи с их специфичной ориентацией на границе контакта с гидрофобной поверхностью капель дисперсной фазы. В связи с дисбалансом числа донорных и акцепторных водородных связей в молекулах воды в пограничном слое возникает заряд [15-16].

Хотя механизм формирования ДЭС на каплях дисперсной фазы на сегодняшний день объяснен не полностью, влияние ДЭС как стабилизирующего фактора на масляные гидрозоли общепризнано. В общем случае, на устойчивость разбавленных эмульсий в отсутствие эмульгатора будут оказывать влияние поверхностное натяжение, которое стремится вызвать коалесценцию, тем самым уменьшая величину свободной поверхностной энергии, и броуновское движение, которое оказывает значительное влияние на капли размером менее 4 мкм.

1.3 Эмульгированные нефтепродукты: факторы, влияющие на их устойчивость

Отличительной чертой нефтяных компонентов сточных вод является их меньшая плотность (по сравнению с водой) и низкая растворимость в воде. Для легких фракций нефти (бензинов) растворимость находится на уровне 20-30 мг/л, для керосинов - 70-90 мг/л, а для тяжелых фракций - практически равна нулю.

Нефтепродукты могут находиться в сточных водах в различных состояниях [17]: неэмульгированном (пленка на поверхности воды), грубоэмульгированном (размер капель 10-10000 мкм), тонко эмульгированном (менее 10 мкм) и молекулярном растворенном состоянии (рисунок 4, таблица 3).

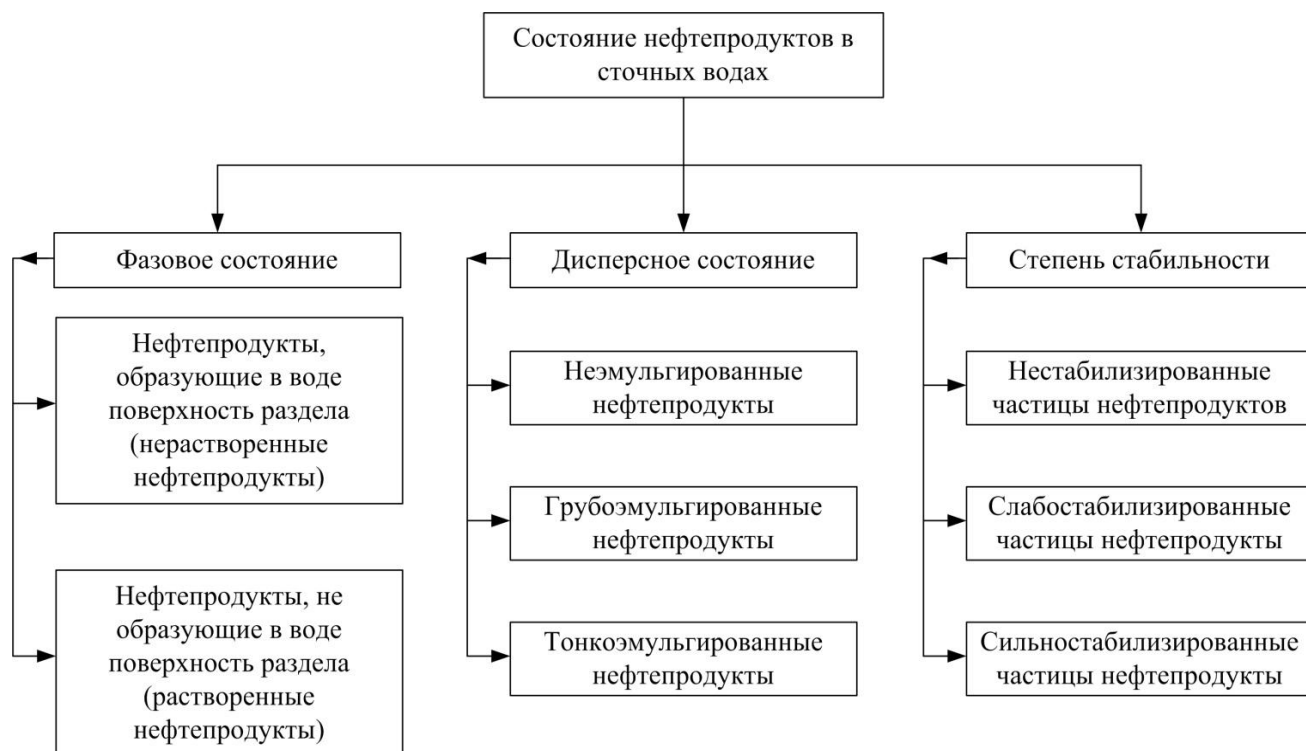


Рисунок 4 – Фазодисперсионное состояние нефтепродуктов в воде [17].

Таблица 3 – Растворимость нефтепродуктов в воде [18-20].

Вещество	Химическая формула	Растворимость, мг/л
Нефть	$C_5 - C_{40}$	10 – 15
Дизельное топливо	$C_{14} - C_{20}$	8 – 22
Керосин	$C_{12} - C_{18}$	2 – 5
Бензин	$C_5 - C_{11}$	9 – 505
Мазут	$C_{17} - C_{60}$	0,01 – 2,00

Разброс значений растворимости нефтепродуктов может быть объяснен различием в их химическом составе [18]. При значительном содержании в них ароматических углеводородов, особенно бензола и толуола, растворимость резко возрастает. Растворение нефтепродуктов за счет молекулярной диффузии

протекает весьма медленно. При повышении минерализации воды происходит заметное увеличение растворимости нефтепродуктов в ней [21].

Основной проблемой при обработке стоков, содержащих нефтепродукты, является очистка от эмульгированных нефтепродуктов. Сложность очистки заключается в достаточно высокой устойчивости таких систем, которая может быть результатом воздействия адсорбции ПАВ и формирования упругих защитных слоев или наличия электролитов и усиления стабилизирующего действия слоя ДЭС. У всех известных методов эффективность очистки от них далека от 100% [17].

Агрегативная устойчивость разбавленных эмульсий обусловлена относительно небольшой концентрацией нефтепродуктов в воде, при которой вероятность их взаимного столкновения и последующей коалесценции невелика. Вероятность столкновения частиц прямо пропорциональна квадрату численной концентрации [18], таким образом, для разбавленных подобных систем с концентрацией масла 100 мг/л и средним размером частиц 10 мкм вероятность встречи составляет 10^{-2} . Кроме малой вероятности столкновения, агрегативная устойчивость подкрепляется успешной стабилизацией капель малого размера двойным электрическим слоем.

1.4 Разрушение эмульсий

Не менее сложной проблемой является разрушение эмульсий. Фактически, деэмульгирование является процессом разрушения стабилизирующей оболочки капель дисперсной фазы. В случае неустойчивых эмульсий разрушение или деэмульгирование происходит без вмешательства извне при простом отстаивании эмульсии. Капли дисперсной фазы поднимаются к поверхности, концентрируются, коалесцируют и формируют непрерывную масляную фазу. Процесс сопровождается уменьшением межфазной энергии, система становится термодинамически устойчивой.

В случае устойчивых эмульсий необходимо использовать принудительное деэмульгирование. Оно может быть реализовано механическими, физико-химическими, химическими и биологическими методами.

1.4.1 Механические методы

К механическим методам относится отстаивание, центрифугирование и фильтрование. Отстаивание наиболее эффективно для эмульсий, нестабилизированных третьим веществом – эмульгатором, и характеризующихся достаточно высокой концентрацией и скоростью всплытия капель (Таблица 4). Разделение на фазы достигается благодаря всплытию капель дисперсной фазы в верхнюю концентрационную зону, где дисперсная фаза превращается из диспергированной в непрерывную из-за коалесценции и локализуется на поверхности дисперсионной среды. Таким образом, на эффективность очистки методом отстаивания влияет скорость всплытия частиц, и, соответственно, время пребывания эмульсии в аппарате (отстойнике).

Таблица 4 – Скорость всплытия частиц нефтепродуктов в воде при 20 °С [17].

Крупность частиц	Скорость всплытия частиц в мм/с с различной плотностью, г/см ³				
	800	850	900	950	990
кг/м ³ мкм					
50	0,27	0,20	0,14	0,07	0,014
75	0,61	0,46	0,30	0,15	0,030
100	1,09	0,82	0,50	0,25	0,050
150	2,45	1,84	1,22	0,61	0,122

Примечание: плотность нефтепродуктов составляет: бензин 700-780 кг/м³, дизельное топливо 830-860 кг/м³, моторное масло 880-910 кг/м³, мазут 950 – 960 кг/м³.

Эффективность очистки методом отстаивания составляет не более 60%. Аппаратурное оформление процесса достаточно простое, по конструкции

отстойники представляют собой емкости, снабженные штуцерами подачи исходной эмульсии, отвода масла и вывода осветленной жидкости. Отстаивание может протекать как в динамическом режиме (с непрерывной подачей исходной эмульсии и отводом продуктов), так и в статическом (заполнение емкости эмульсией, собственно отстаивание, удаление масляной фазы и осветленной жидкости). Интенсифицировать процесс разделения можно, применив тонкослойное отстаивание. Организация тонкослойного отстаивания в аппарате позволяет добиться равномерного распределения разделяемой эмульсии по сечению аппарата, уменьшить время отстаивания благодаря снижению высоты всплытия, снизить влияние колебаний в расходе поступающей эмульсии, концентрации дисперсной фазы на эффективность разделения. Блок тонкослойной очистки представляет собой несколько наклонных параллельных пластин, блоки располагаются ярусами.

Центрифугирование – процесс разделения эмульсий под действием центробежной силы. Процесс проводят в центробежных сепараторах – центрифугах, представляющих собой роторы со сплошными обечайками. Принцип разделения заключается в следующем: под действием центробежной силы дисперсионная среда, имея больший удельный вес, перемещается к обечайке ротора, тогда как дисперсионная фаза, как более легкая, скапливается ближе к оси вращения. Отвод «тяжелой» и «легкой» фракций осуществляется непрерывно.

Фильтрация через зернистую загрузку. Процесс очистки нефтесодержащих сточных вод на слое зернистой загрузки разделяется на две стадии: доставка капель к зернам загрузки (контакт с поверхностью зерна и вытеснение нефтепродуктами воды с поверхности зерен) и заполнение нефтепродуктами узких каналов фильтрующего слоя и продвижение по ним в направлении фильтрации. При фильтрации эмульсии внутреннее пространство загрузки непрерывно изменяется в результате налипания нефти на поверхности зерен. Эффективность очистки воды от нерастворенных нефтепродуктов определяется, в том числе, уровнем гидрофобности зернистой загрузки,

свойствами фильтрующего материала (крупность зерен, их форма, шероховатость поверхности), геометрической структуры слоя (порозность слоя, однородность зерен), высоты фильтрующего слоя, скорости фильтрации (Таблица 5). В качестве фильтрующих материалов используются кварцевый песок, дробленый антрацит, вспененный вермикулит, керамзит, керамическая крошка и др. Эффективность очистки оценивается по коэффициенту очистки, который равен отношению концентрации нефтепродуктов в исходной воде к концентрации нефтепродуктов в очищенной воде, т.е. остаточной концентрации нефтепродуктов.

Таблица 5 – Показатели очистки от нефтепродуктов некоторых зернистых фильтрующих материалов [22, 23].

Фильтрующий материал	Коэффициент очистки, $k_{оч}$
Песок	16-26
Гидроантрацит-Р	32-50
Гранитный щебень	17
Вулканический туф	27
Вермикулит вспученный	32-55

Для повышения эффективности механических методов часто проводят предварительную модификацию исходной эмульсии, вводя в нее коагулянты и флокулянты [17, 23].

В качестве коагулянтов при очистке от нефтепродуктов используют соли алюминия и железа, которые в воде подвергаются гидролизу с образованием малорастворимых аморфных частиц гидроокисей. Введение коагулянтов усиливает слипание частиц дисперсной фазы, образуются агломераты, размер которых значительно больше отдельных капель дисперсной фазы. Еще более усиливает хлопьеобразование флокуляция: в эмульсию вводят высокомолекулярные водорастворимые соединения, которые способствуют

образованию рыхлых структур – флокул. Выделение хлопьевидных примесей далее проводят путем отстаивания, а чаще фильтрования.

1.4.2 Физико-химические методы

К методам данной группы относятся флотация и сорбция. В основном к флотации прибегают, когда требуется удалить диспергированные примеси, которые самопроизвольно плохо отстаиваются, например, гидрофобные частицы эмульгированных нефтепродуктов. Принцип действия заключается в насыщении очищаемой жидкости пузырьками газа, которые «захватывают» капли дисперсной фазы и транспортируют их на поверхность, где образуется пенный слой. Предпочтение отдают напорной флотации, которая позволяет снизить концентрацию нефтепродуктов до величин коэффициента очистки 5-6, а при использовании полиэлектролитов – $k_{оч}=9-11$ [24], однако процесс сопряжен с образованием большого количества шлама, который требует дополнительной утилизации. Флотационную очистку нередко сочетают с применением коагулянтов.

Кроме напорной флотации получила распространение и электрофлотация, которая имеет следующие преимущества: неограниченное насыщение жидкости мелкодисперсными газовыми пузырьками, образующимися при разложении воды, сопоставимый размер пузырьков газа с размером капель дисперсной фазы [25].

Одним из наиболее эффективных физико-химических методов глубокой очистки сточных вод от нефтепродуктов является сорбция. Сорбционная очистка основана на поглощении загрязняющих веществ из сточных вод твердым телом с развитой структурой пор [23, 26]. Различают физическую сорбцию, за счет сил межмолекулярного взаимодействия, и хемосорбцию, протекающую с образованием на поверхности сорбента химических соединений. Отличительной особенностью сорбционной очистки является эффективная работа при любых концентрациях, в том числе и весьма малых.

В целом нефтяные сорбенты можно разделить на два класса по преобладающему механизму их действия: сорбенты, работающие по механизму

поверхностной сорбции, и сорбенты, работающие по принципу объемной сорбции, когда поглощение нефтепродуктов идет всем объемом. По своей структуре сорбенты делятся на волокнистые и объемно-пористые. Волокнистые сорбенты представляют собой неупорядоченную систему тонких нитей-волокон, как правило, без пространственно ориентированного расположения. Объемно-пористые сорбенты имеют устойчивую структуру: каркас и системы пустот (пор).

Сорбционная очистка от эмульгированных нефтепродуктов реализуется за счет сил адгезии дисперсной фазы, т.е. в основе лежит физическая сорбция.

Наибольшее распространение в качестве сорбента получил активированный уголь. Для активированных углей характерна развитая пористая структура, состоящая на 90% из микропор (размером до 20Å). Однако для эмульгированных нефтепродуктов применение сорбентов с развитой микропористой структурой нецелесообразно, так как капли дисперсной фазы блокируют уже макропоры, что не позволяет реализовать потенциал мезопор и микропор (Таблица 6). Для нефтепродуктов в качестве сорбентов хорошо зарекомендовали себя также растительные и синтетические волокнистые материалы.

Таблица 6 – Свойства промышленных сорбентов для сбора нефти [26].

Марка сорбента	Материал сорбента	Сорбционная емкость
АБЗ	Бурый уголь	35,2 мг/г
БАУ-МФ	Активированный уголь	1,2 г/г
ОУ-А	Активированный уголь	2,3 г/г
Turbo-Jet	Торф	3,6 г/г
Версойл	Вермикулит	8-12 г/г
WSP 1000 (Spaghetti)	Полипропилен	12 г/г

Процесс сорбции является периодическим, так как любой сорбент характеризуется конечной сорбционной емкостью. После насыщения сорбента необходима его регенерация. Регенерация сорбентов может осуществляться

обработкой реагентом, который либо вытеснит сорбат, либо вступит с ним в химическую реакцию и тогда десорбируются продукты их взаимодействия. Данный метод регенерации можно осуществлять непосредственно в аппарате, где проводится сорбция. Регенерация может проводиться также термическим методом, в основе которого лежит разрыв межмолекулярных связей сорбата с сорбентом при высоких температурах.

Волокнистые сорбенты можно регенерировать механическим отжимом. В случае с объемно-пористыми сорбентами встает вопрос утилизации в случае невозможности регенерации.

Часто для повышения эффективности флотационной очистки от нефтепродуктов прибегают к совмещению этого процесса с сорбционной очисткой. Метод заключается во нанесении на поверхности воды в флотаторе-отстойнике слоя сорбента, который будет взаимодействовать с поднимающимися каплями дисперсной фазы. Слой сорбента с нефтепродуктами затем снимается скребком, влажность составляет 3%. Данное сочетание методов позволяет достичь нормативных показателей очистки по нефтепродуктам и снизить расход коагулянта при флотации. Однако процесс реализуется как периодический, после насыщения сорбента необходимо удаление слоя с пеной и формирование нового слоя.

1.4.3 Химические методы

Методы данной группы основаны на окислении имеющихся в воде нефтепродуктов. В качестве окислителей используют хлор и озон.

Процесс очистки нефтесодержащей воды окислением осуществляется, когда концентрация эмульгированных нефтепродуктов колеблется в диапазоне от нескольких десятков до нескольких сотен миллиграмм на литр, а размер капель менее 10 мкм. Таким образом, в случае химической очистки целесообразно предусмотреть дополнительное первоначальное диспергирование, что позволит получить капли нужного размера. Это обеспечит интенсификацию процесса окисления благодаря увеличению площади контакта между каплями дисперсной

фазы и окислителем. Следует отметить, что процесс окисления эмульгированных нефтепродуктов сопровождается интенсивной коагуляцией продуктов окисления, которые собираются в хлопьевидную массу, которая легко удаляется фильтрованием [27]. Эффективность процесса высока, при избытке окислителя можно полностью очистить воду от нефтепродуктов. Недостатки – высокие расходы реагентов.

1.4.4 Биологические методы

Они основаны на способности микроорганизмов перерабатывать углеводороды, в том числе и ароматические, используя их для поддержания процессов своей жизнедеятельности. Микробиологическая переработка нефтепродуктов – это фактически их окисление до CO_2 и H_2O . Так как микроорганизмы-деструкторы нефтепродуктов в основной своей массе являются аэробными, то процесс биологической очистки проводится в аэротенках, биологических прудах и биофильтрах с системой аэрации.

Достоинством биологической очистки является высокая степень очистки от нефтепродуктов и относительная простота конструкций аппаратуры. К недостаткам относится необходимость строгого соблюдения режима очистки для жизнеобеспечения микроорганизмов и необходимость утилизации нарастающей биомассы.

К биологическим методам можно также отнести использование биосорбентов [26]. Биосорбент – это природный субстрат (торф или другой растительный или минеральный сорбент), на который методом распыления нанесена суспензия нефтеокисляющих микроорганизмов и затем высушена для закрепления. Биосорбенты выпускаются как на волокнистых субстратах, так и в гранулированной форме.

1.4.5 Мембранные методы выделения нефтепродуктов

Широкие возможности мембранных процессов делают их весьма перспективными для решения проблемы разделения эмульсий, особенно высоко

устойчивых разбавленных эмульсий, переработка которых другими методами малоэффективна. Практический интерес к мембранным методам как технологии разделения эмульсии появился в 70-ых годах [28-31].

Мембранное разделение эмульсий имеет ряд неоспоримых достоинств в сравнении с другими методами деэмульгирования [32-33]. Это, прежде всего, возможность разделения разбавленных устойчивых эмульсий (эмульсий с размером капель порядка 10 мкм и объемной концентрацией до 1%); безреагентность технологии; высокая степень очистки; возможность повторного использования полученных продуктов (масляная фаза получается почти обезвоженной); компактность оборудования; высокая степень автоматизации.

Разделение на мембранах водомасляных эмульсий имеет некоторые особенности, отличающие данный процесс от мембранного разделения других систем. Прежде всего, широкое распределение капель эмульсии по размерам, что осложняет выбор мембран. Спецификой является также коалесценция капель в примембранном слое из-за поляризационных эффектов. Капли малого размера, ведущие себя в объеме как упругие сферы, при коалесценции объединяются в большие и приобретают способность деформироваться. За счет этого под воздействием рабочего давления они могут «продавливаться» через поры мембраны, снижая качество очистки. Из-за коалесценции можно столкнуться и с таким явлением, как увеличение размера капель в пермеате до величин даже больших, чем размер капель масла в исходной эмульсии [31]. К специфическим особенностям следует отнести и достаточно широкий диапазон концентраций масляной фазы, что требует строже подходить к выбору материалов для мембран и режимов организации процесса в мембранном аппарате.

На процесс мембранного разделения эмульсий влияют такие параметры процесса, как:

- скорость потока, позволяющая снизить влияние концентрационной поляризации;

- давление, влияющее на удельную производительность мембран;
- температура, позволяющая снижать вязкость эмульсии и увеличивать производительность.

Если говорить непосредственно о мембране, то надо учитывать следующие характеристики:

- пористость мембраны,
- распределение пор мембраны по размерам;
- гидрофильность материала мембраны.

Для обратных эмульсий применяют гидрофобные мембраны, для прямых – гидрофильные, есть попытки это правило изменить [34]. В качестве материалов для мембран используют различные полимеры, керамику, пористое стекло. Мембраны применяются плоские, полволоконные и трубчатые.

Для разделения эмульсий применялись разнообразные мембранные процессы: первапорация [35], мембранная дистилляция [36], обратный осмос [29, 37], нанофильтрация [37, 38], микрофильтрация [39-45], основное распространение получила ультрафильтрация [7, 31, 33, 46-52].

Исследования по применению первапорации для выделения воды из эмульсий типа «масло-вода» с последующим обращением эмульсии проводились на пористых гидрофильных мембранах на основе целлюлозы и поливинилового спирта [35].

Обратный осмос был одним из первых мембранных процессов, который использовали для разделения эмульсий. Высокая селективность и производительность процесса вкупе с простотой технологической схемы делали обратный осмос весьма привлекательным для разделения стоков, содержащих масло. Однако полимерные мембраны особенно быстро блокируются маслом. Производители обратноосмотических мембран гарантируют их работоспособность только при условии отсутствия масла в обрабатываемой воде.

Та же проблема выявилась и при испытании нанофильтрационных мембран [37], хотя наличие отрицательного заряда на каплях дисперсной фазы [14, 15] делало нанофильтрацию особенно привлекательной. Процесс обеспечивает хорошую очистку, однако характеризуется существенным падением производительности во времени из-за загрязнения маслом мембраны.

Наибольшее распространение для разделения эмульсий получила ультрафильтрация. Достоинствами ультрафильтрации являются невысокие материальные затраты на реализацию процесса, небольшое рабочее давление, возможность обработки эмульсий с широким диапазоном концентраций. Таким образом, можно сказать, что мембранная деэмульсификация – это баромембранный процесс. Однако существует сдерживающий развитие мембранных технологий в разделении эмульсий фактор – загрязнение мембран маслом, т.е. «замасливание».

1.4.5.1 «Замасливание» мембран и методы борьбы с ним

Наиболее достоверным механизмом разделения эмульсий типа «масло в воде» при ультра- и микрофильтрации является ситовый механизм. При разделении у поверхности мембраны происходит увеличение концентрации дисперсной фазы по сравнению с ее концентрацией в объеме, то есть наблюдается явление концентрационной поляризации. Такой рост концентрации приводит к дестабилизации эмульсии и коалесценции капель дисперсной фазы, что и является причиной «замасливания» мембран.

На процесс влияет множество параметров – температура, рабочее давление, концентрация эмульсии и стабилизатора, продолжительность проведения процесса, размер пор и размер капель дисперсной среды. Повышение температуры увеличивает поток пермеата, но при этом падает эффективность разделения из-за увеличения растворимости эмульгированного вещества. Увеличение рабочего давления способствует увеличению производительности, но до определенной степени – при некотором давлении может начаться проскок

капель за счет их деформации. Чем больше концентрация эмульсии, тем меньше производительность мембраны; чем дольше время проведения процесса, тем больше сказывается загрязнение мембраны на ее производительности и эффективности разделения.

«Замасливание» подчиняется закону блокировки мембран при осадкообразовании (blocking filtration law). Наиболее распространенной моделью процесса «замасливания» является модель Хермиа (Hermia's model) [53-56], графически представленная на Рисунке 5 [53].

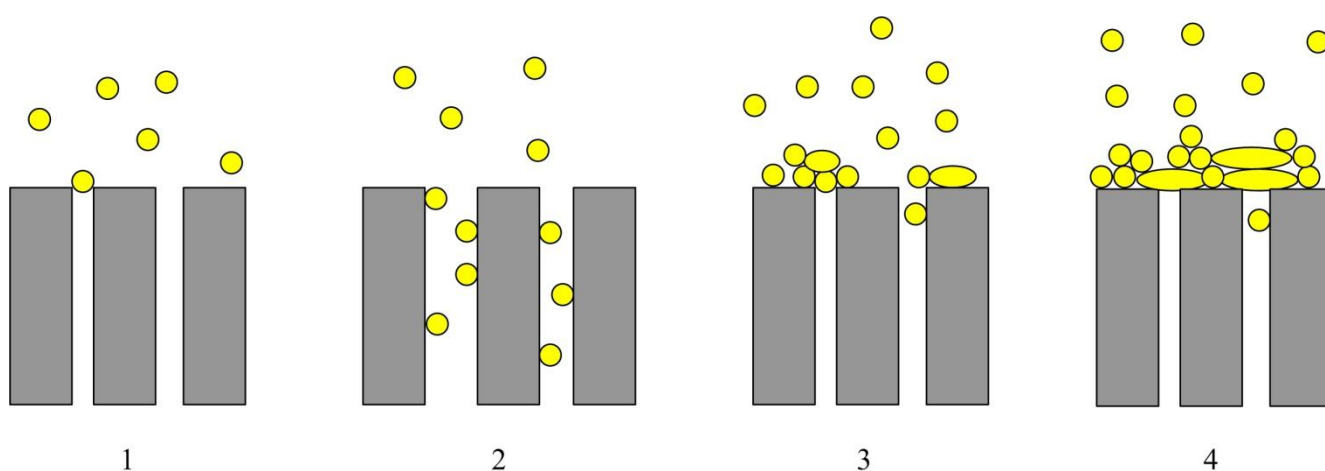


Рисунок 5 – Замасливание мембраны согласно модели Хермиа.

Принято различать 4 механизма замасливания:

1. Полная блокировка (Рисунок 5 (1)) – подходящие к поверхности мембраны капли дисперсионной среды блокируют поры, но не сливаются при этом друг с другом.
2. Стандартная блокировка (Рисунок 5 (2)) – масло адсорбируется на стенках пор, уменьшая их диаметр.
3. Переходная промежуточная блокировка (Рисунок 5 (3)) – подходящие к поверхности мембраны капли блокируют открытые поры, однако капли также могут «садиться» и на другие капли, образуя сплошной слой.
4. Формирование слоя масла (Рисунок 5 (4)) – на поверхности мембраны формируется плотный слой (механизм аналогичен осадкообразованию на

мембране). Вновь подводимые капли при этом коалесцируют друг с другом, сливаясь со сплошным слоем, увеличивая его толщину.

С недавних пор побочный процесс коалесценции капель в порах начали рассматривать как целевой [57, 58]. В работе [57] изучалась возможность использования микрофльтрационных мембран не как сепарирующего барьера, а как коалесцирующей насадки. Мембрана в таком случае располагается в «перевернутом» состоянии, когда к эмульсии обращен не селективный слой, а крупнопористая подложка. Такое положение мембраны предполагает интенсификацию процесса коалесценции дисперсной фазы в порах. Исследования проводились на мембранах из поливинилиденфторида производства Sartorius AG и прямых эмульсиях с концентрацией масла от 0,5 до 5,0 % об. Эффективность разделения составила 75%, перевернутое расположение мембраны позволило добиться большего потока по пермеату, чем в случае с мембраной, расположенной классическим способом, при котором эффективность разделения составила около 70%.

В общем виде процесс замасливания, независимо от доминирующего закона, описывается следующим уравнением [53]:

$$\frac{d^2t}{dV^2} = k \left(\frac{dt}{dV} \right)^n \quad (2)$$

где k – константа разделения, $\text{кг} \cdot \text{с}^n / \text{м}^2$;

n – индекс механизма замасливания, может быть равен 2; 1,5; 1 и 0;

t – время разделения, с;

V – объем пермеата, м^3 .

В основе уравнения (2) лежит уравнение фильтрования – закон Дарси, согласно которому скорость разделения зависит от перепада давления, динамической вязкости разделяемой среды и площади рабочей поверхности мембраны.

Показательным параметром в процессе замасливания является константа разделения k .

В зависимости от доминирующего механизма замасливания она будет иметь следующий вид:

1. Полная блокировка

$$k = K_b = \omega_0 S_{\text{блок}} = \frac{Q_0 - Q}{V} \quad (3)$$

где $n=2$,

ω_0 – линейная скорость разделения, м/с;

$S_{\text{блок}}$ – площадь «заблокированной» мембраны, отнесенная к единице объема пермеата, м⁻¹;

Q_0 – начальная скорость потока пермеата, м³/с;

Q – скорость потока пермеата, м³/с;

V – объем пермеата, м³.

2. Стандартная блокировка

$$k = K_s Q_0^{1/2} = \frac{2V_{\text{кап}}}{lS_0} Q_0^{1/2} = (Q_0^{1/2} - Q^{1/2}) \frac{2}{VQ_0^{1/2}} \quad (4)$$

где $n=1,5$;

Q_0 – начальная скорость потока, м³/с;

$V_{\text{кап}}$ – объем задержанных мембраной капель дисперсной фазы, отнесенный к площади рабочей поверхности мембраны;

S_0 – площадь рабочей поверхности мембраны, м²;

l – толщина мембраны, м;

3. Переходная промежуточная блокировка

$$k = K_i = \frac{S_{\text{блок}}}{S_0} = \left(\frac{1}{Q} - \frac{1}{Q_0} \right) \frac{1}{t} \quad (5)$$

где $n=1$;

t – время от начала разделения.

4. Формирование слоя масла

$$k=K_c = \frac{2t}{v^2} - \frac{2}{vQ_0} \quad (6)$$

где $n=0$.

Модель Херми описывает замасливание при тупиковом режиме процесса, данная модель была оптимизирована Арнотом [55] с коллегами для описания замасливания при проточном разделении. В зависимости от доминирующего механизма замасливания производительность можно оценить по следующим уравнениям:

$$\text{Полная блокировка: } J = J_0 e^{-K_b} \quad (7)$$

$$\text{Стандартная блокировка: } J = J_0 (1 + \frac{1}{2} K_s S_0 J_0 t)^{-2} \quad (8)$$

$$\text{Переходная промежуточная блокировка: } J = J_0 (1 + K_i S_0 J_0 t)^{-1} \quad (9)$$

$$\text{Формирование слоя масла: } J = J_0 (1 + 2K_c (S_0 J_0)^2 t)^{-1/2} \quad (10)$$

Явление «замасливания» создает дополнительное гидравлическое сопротивление и приводит к значительному снижению производительности. Производительность в условиях постоянного рабочего давления можно оценить по выражению:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R} \quad (11)$$

где ΔP – трансмембранное давление,

μ - вязкость разделяемой среды,

R - общее сопротивление, оказываемое потоку, которое включает в себя сопротивление самой мембраны (до загрязнения ее чем-либо, т.е. чистой мембраны), сопротивление загрязнений на поверхности мембраны и сопротивление, оказываемое загрязнениями в порах мембраны.

Масло взаимодействует с мембраной по двум механизмам - адсорбции и адагуляции (адгезии). Схематическое представление процесса замасливания представлено на Рисунке 6 [55].

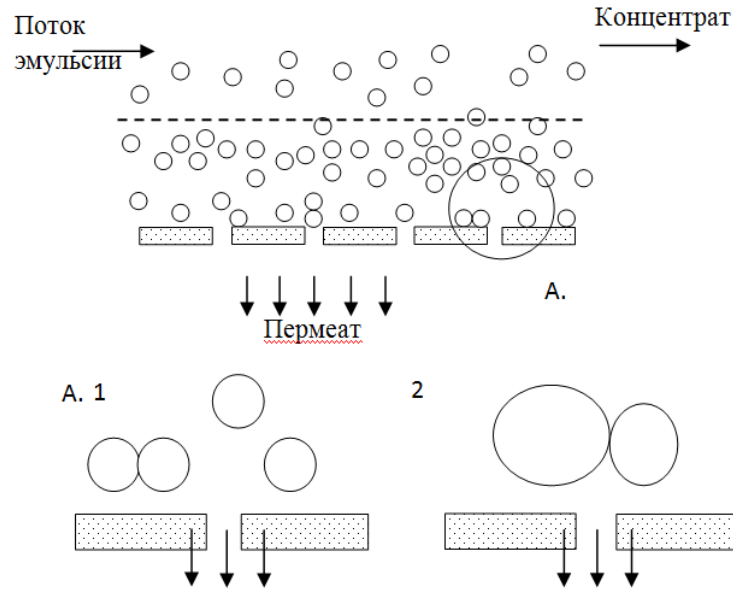


Рисунок 6 – Схематическое представление процесса замасливания мембран: 1 - увеличение концентрации капель дисперсной фазы у поверхности мембран; 2 - коалесценция капель у поверхности мембраны; 3 – формирование сплошной пленки.

Исходя из обобщенного уравнения для потока в условиях замасливания мембраны:

$$J = J_0 \left[1 + k(2 - n)(S_0 J_0)^{(2-n)} t \right]^{-\frac{1}{2-n}} \quad (12)$$

выражение для сопротивления имеет следующий вид

$$R = \frac{\Delta P}{J} = R_0 \left[1 + k(2 - n)(S_0 J_0)^{(2-n)} t \right]^{\frac{1}{2-n}} \quad (13)$$

$$\text{где } R_0 = \frac{\Delta P}{J_0} \quad (14)$$

- начальное сопротивление, оказываемое потоку, т.е. сопротивление самой мембраны.

Экспериментальные исследования свидетельствуют о том, что при формировании слоя на поверхности мембраны его толщина достигает некоторого значения и не меняется, судя по тому, что зависимость сопротивления от времени выходит на плато.

Через некоторое время крупные поры блокируются полностью и перестают работать как каналы конвективного переноса, что наблюдается на графике

динамики снижения удельной производительности мембраны во времени. Этот этап можно назвать внутренней коалесценцией и он рассматривается как непреодолимую стадию процесса мембранного разделения эмульсий, обусловленную несовершенством пористой структуры мембраны, т.е. наличием в ней крупных пор, которые заведомо больше размера капель.

Следующую стадию по аналогии можно назвать поверхностной коалесценцией. Теперь весь процесс замасливания мембраны представляется схемой, представленной на Рисунке 7.

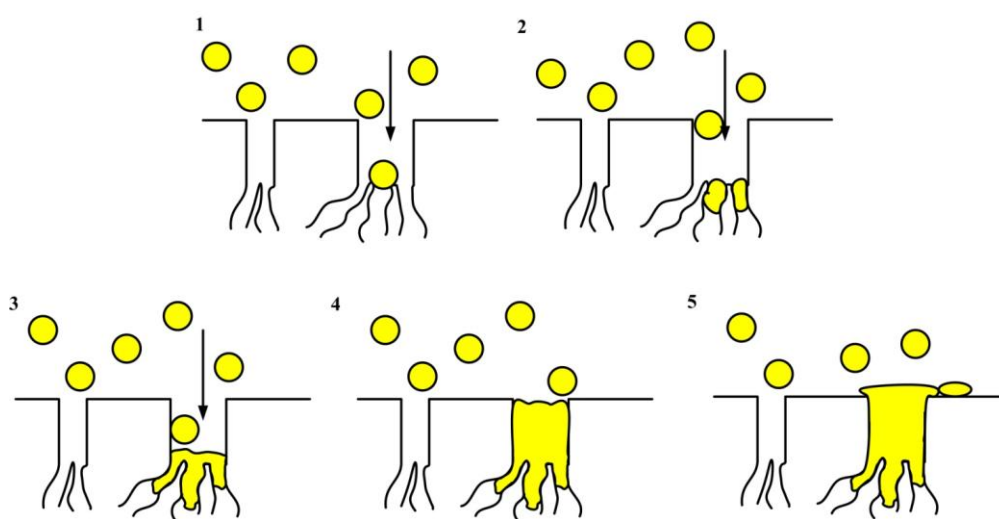


Рисунок 7 – Схема замасливания мембраны:

1 – начальный этап, в крупные поры мембраны заходят капли, 2 – накопление капель в крупной поре под действием адгезионных сил, 3 – коалесценция капель в поре с ее блокировкой; 4 – полное заполнение поры маслом; 5 – выход масла на поверхность мембраны.

Если не допускать адгезионного взаимодействия капель с поверхностью мембраны, то можно ограничить потерю производительности только первым этапом (п.4 на рисунке 7). Параллельные исследования нескольких микрофильтрационных мембран с различным средним размером пор свидетельствуют о лимитировании производительности именно закупориванием пор маслом [51].

Существуют две группы методов борьбы с замасливанием – это увеличение скорости потока над мембраной и модификация поверхности мембраны. Методы первой группы требуют дополнительных энергозатрат для увеличения скорости потока, хотя и позволяют при достижении определенных величин скоростей снизить степень замасливания [59]. Нельзя не отметить попытки регенерации мембран методом отмывки (обратным током или химической мойкой), однако накопленный экспериментальный опыт говорит о невозможности полного восстановления свойств мембраны.

Широко освещались попытки модифицировать мембраны с целью снижения подверженности замасливанию такими методами, как поверхностная адсорбция или химическое взаимодействие полимеров или других соединений с поверхностью мембраны. Все методы направлены на повышение гидрофильности мембраны. Так, в [33] исследовалась применимость модифицированных полимерных мембран (на основе полисульфона) для концентрирования масляной фазы из прямой эмульсии. Модификация осуществлялась введением в раствор полисульфона, поливинилпирролидона и полиэтиленгликоля, в качестве растворителей для которых использовались метилпирролидон и диметилацетамид. Добавленные вещества увеличивали гидрофильность поверхности мембран. В серии экспериментов из 12 модифицированных мембран были выделены 4, продемонстрировавшие эффективность разделения эмульсии с концентрацией 100 мг/л масла при рабочем давлении 0,1 МПа не менее 93%. Но снижение потока пермеата со временем предотвратить не удалось.

Модификации подвергают и керамические мембраны. В работе [60] промышленную мембрану из оксида алюминия модифицировали нанесением покрытия из наноразмерного ZrO_2 , повышающего гидрофильные характеристики мембраны. Так, угол смачивания немодифицированной мембраны составлял 33° , модифицированной – всего 20° . Модификация позволила добиться падения производительности всего на 10%, против падения в 25% на

немодифицированной мембране. При регенерации модифицированную мембрану не удавалось очистить полностью и добиться исходной производительности.

В качестве мембран с пониженной склонностью к замасливанню рассматриваются композитные мембраны [61, 62]. В работе [61] предлагается композитная мембрана, состоящая из трех слоев: керамической подложки, ультрафильтрационного промежуточного слоя из поливинилиденфторида, и тонкого верхнего композитного слоя из поливинилового спирта и полиамида. Изготовленная мембрана давала селективность по маслу не менее 98,5% при рабочем давлении 0,4 МПа и исходной концентрации масла 100 мг/л. И хотя замасливание резко снизилось, широкое использование таких мембран тормозится трудоемкостью их изготовления.

Таким образом, экономически выгодного и продолжительного по времени способа минимизации явления замасливания на данный момент не было найдено.

1.4.6 Контактная коалесценция

Коалесценция – явление слияния капель с уменьшением поверхности раздела, сопровождающееся соответственным уменьшением поверхностной энергии. Различают несколько видов коалесценции [2]:

- по «участникам» коалесценцию классифицируют на межкапельную и с участием третьей фазы (контактная коалесценция);

- по полноте протекания – на частичную (между каплями формируется перешеек), ступенчатую (в результате коалесценции из крупной капли образуется капля меньшего размера) и полную.

Самое общее описание теории межкапельной коалесценции основывается на «обезвоживании» пленки дисперсионной среды между коалесцирующими каплями, при этом процесс протекает в три этапа [3, 4, 63-67]: сначала формируется пленка дисперсионной среды, затем она постепенно утоньшается до некоторой критической величины, и, наконец, пленка разрушается и капли сливаются. Вторая теория основывается на вероятностном характере

коалесценции и «энергетических столкновениях». Согласно теории капли притягиваются друг к другу, и силы притяжения носят межмолекулярный характер, а значит достаточно слабы по сравнению с силами турбулентности в потоке. Из этого следует, что при движении в потоке капли приобретают кинетическую энергию и при достижении критической скорости при столкновении они коалесцируют [64].

Таким образом, коалесценция капель предполагает сближение капель на некое критическое расстояние, при котором пленка дисперсионной среды разрывается и капли сливаются. Можно смоделировать этот процесс как сближение двух упругих сфер. Очевидно, что при столкновении двух упругих сфер пятно контакта мало по площади, и чем меньше площадь контакта, тем меньше вероятность коалесценции капель. Поэтому эмульсии с микроразмерными каплями довольно устойчивы.

Существует множество причин столкновения капель дисперсной фазы: случайные столкновения; столкновения, спровоцированные турбулентным движением; столкновения за счет разности скоростей движения; столкновения из-за пересечения траекторий движения частиц и т.д. [68-70]. Однако в случае пропускания эмульсии через коалесцирующий фильтр на процесс разделения оказывает влияние не только столкновение капель друг с другом, но и взаимодействие капель с материалом загрузки [2-5, 64, 66, 70-81].

В основе процесса коалесценции на фильтрующем материале лежат явления адгезии и смачивания. Адгезия (прилипание) – любое межфазное взаимодействие между конденсированными фазами. Адгезия является самопроизвольным процессом, так как направлена на уменьшение поверхностной энергии. Взаимодействие адгезива и субстрата может быть обусловлено различными силами: ван-дер-ваальсовыми, ковалентными, ионными и другими. Зачастую явления адгезии и смачивания сопровождают друг друга.

Смачивание – поверхностное явление, заключающееся во взаимодействии жидкости с твердым телом или другой жидкостью при одновременном контакте трех фаз. Количественно смачивание характеризуют краевым углом [10].

Рассматривая единичный акт коалесценции, в общем виде процесс можно представить следующим образом: приближение капли к поверхности коалесцирующей насадки, что приводит к деформации как капли, так и слоя дисперсной фазы на поверхности материала; в результате деформации возникают колебания, которые постепенно затухают, колебания приводят к утоньшению прослойки дисперсионной среды между каплей и поверхностью, утоньшение происходит до некой критической толщины, после чего прослойка разрушается и капля сливается с поверхностным слоем.

Фактически процесс, протекающий в коалесцирующей загрузке, состоит из двух частей: адагуляции – адгезионном взаимодействии частиц дисперсной фазы с макроповерхностью, и непосредственно коалесценции.

Материалы загрузки можно подразделить на пористые материалы, волокнистые материалы и гранулированные материалы.

В качестве фильтрующих загрузок применяют [72]:

- песок с размером частиц 1,5-4 мм;
- полиэтиленовые/полипропиленовые гранулы (цилиндры) размером 2,5-3,5 мм;
- стеклянные шарики;
- пербунан – бутадиен-нитрильный каучук – волокнистая масса белого цвета;
- стекловата;
- вермикулит вспученный;
- гранитный щебень.

1.4.6.1 Механизм процесса контактной коалесценции

Контактная коалесценция в волокнистом материале будет фактически сочетанием межкапельной коалесценции, интенсифицированной благодаря прохождению потока через материал, и собственно коалесценции капель с участием третьей фазы – волокнами загрузки.

Коалесценция носит вероятностный характер, то есть капли одинакового размера при прочих равных условиях имеют различное время коалесценции [63, 65]. Время коалесценции – усредненная величина, включающая в себя время покоя (от момента, когда капля дисперсной фазы приблизилась к поверхности коалесцирующего материала до момента разрыва пленки), время, когда пленка полностью удаляется после разрыва, и время собственно слияния капли с поверхностью. Очевидно, что наибольший вклад вносит первая составляющая – время покоя, когда капля «покоится» на утончающейся пленке, поэтому зачастую говоря о времени коалесценции подразумевают именно время покоя.

В целом можно выделить следующие факторы, оказывающие влияние на коалесценцию:

1) Размер капель: с одной стороны от размера капель зависит устойчивость эмульсии (чем капли больше в отсутствие третьего стабилизирующего реагента, тем менее устойчива система), с другой стороны капля большого размера больше подвержена деформации, а значит при приближении к поверхности примет форму сфероида, таким образом, увеличится площадь пленки, следовательно и время ее разрыва также возрастет.

2) Кривизна поверхности оказывает стабилизирующее действие в случае, если она вогнута в сторону капли, благодаря чему пленка между ними однороднее по толщине.

3) Разность плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды: существенная разница приводит к деформации капли у поверхности таким образом, что увеличивается поверхность пленки, однако при этом сама пленка становится более однородной по толщине.

4) Температура оказывает влияние на плотности, вязкости жидкостей и межфазное натяжение: с увеличением температуры время коалесценции как правило уменьшается.

5) Вибрация: ее влияние также не однозначно, с одной стороны вибрация учащает количество столкновений капель, с другой стороны оказывает

стабилизирующее действие на эмульсию.

Это лишь основные факторы, которые могут оказывать влияние на коалесценцию, но даже исходя из приведенных можно сделать вывод, что влияние многих из них неоднозначно, в результате чего коалесценция носит вероятностный характер. Вероятность коалесценции или ее эффективность определяется частотой коалесценции капель. Частота коалесценции, в свою очередь, определяется двумя параметрами – частотой столкновений капель и эффективностью столкновений (т.е. привело ли столкновение к слиянию капель или нет) [65]. Было создано множество моделей описания частоты коалесценции, как эмпирических, так и физических. Эмпирические модели представляют собой степенные функции с параметрами, определенными эмпирически, кроме того в уравнения входят такие параметры как объемная доля масла, скорость агрегации, скорость капель, диаметр капель и д.р.

Физические модели дают описания частоты столкновений и эффективности столкновений. Частота столкновений зависит от скорости движения частиц и площади поверхности пленки между ними. Описание эффективности столкновений представляет собой особую основную сложность, так как именно в этом параметре скрыт вероятностный параметр. Для описания эффективности были разработаны:

- энергетическая модель, согласно которой коалесценция зависит от соотношения кинетической энергии столкновения и межфазной энергии;
- модель критической скорости сближения;
- модель разрывающейся пленки.

Модель разрывающейся пленки дисперсионной среды, которая образуется между каплями дисперсной фазы или между каплями и поверхностью получила наиболее распространение, в связи с этим данная модель рассмотрена подробнее.

В общем случае, рассматривая коалесценцию капель на поверхности насадки, на которой сформировался слой из вещества дисперсной среды, то можно считать, что капля коалесцирует на поверхности жидкости [63, 70]. В

таком случае подошедшая к поверхности капля деформируется и образуется плоская поверхность (проекция пятна контакта) с радиусом R (Рисунок 8).

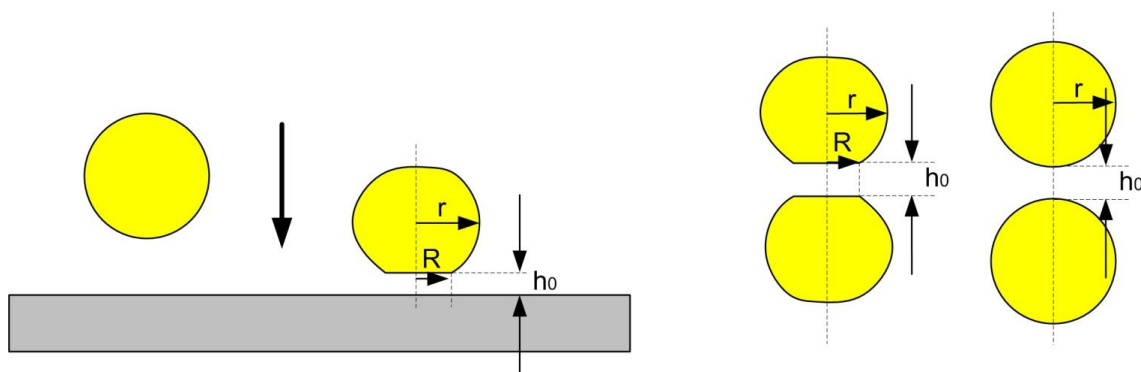


Рисунок 8 – Коалесценция: толщина пленки.

Радиус R можно вычислить исходя из условия, что на каплю действует стоксова сила и лапласово давление. Тогда выражение для радиуса имеет вид

$$R = r^2 \left(\left(\frac{2\Delta\rho g}{\sigma} \right)^{1/2} \right) \quad (15)$$

где $\Delta\rho$ – разность плотностей дисперсной фазы и дисперсионной среды,

r – радиус капле дисперсной фазы,

g – ускорение свободного падения.

σ – поверхностное натяжение.

В случае капле малого размера (менее 10 мкм) деформации не происходит.

Экспериментальные работы свидетельствуют, что разрыв пленки возможен только по прошествии некоторого времени t_0 , при этом разрыв наступает в точке окружности длиной $2\pi R$ в силу неоднородности толщины пленки. За время t_0 пленка достигает критической толщины h_0 , не зависимо от того, деформировались ли капли или нет.

$$h_0 = \sqrt{\frac{0.06r^5\Delta\rho g\eta}{\sigma^2 t_0}} \quad (16)$$

η - вязкость дисперсионной среды.

Пленка утончается достаточно быстро до толщины в 1000\AA , после чего скорость утоньшения падает, при достижении толщины в 300\AA возможен разрыв пленки в силу появления локальных утончений.

Капли сближаются (или притягивается к поверхности) под действием некой силы. Сила притяжения для частиц сферической формы в начальный момент времени [72]:

$$F = -2\pi \frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2} (\sigma_{12} - \sigma_{13} - \sigma_{23}) \quad (17)$$

где r_1 – радиус волокна;

r_2 – радиус капли дисперсной фазы;

σ_{ij} - свободная энергия на границе раздела фаз (межфазное натяжение),

индексы 1, 2, 3 – обозначающие волокно загрузки, дисперсная фаза, дисперсионная среда, соответственно.

После выхода установки на режим, то есть формирования локальных пленок на материале, что будет соответствовать $\sigma_{12} = \sigma_{22}$ и $\sigma_{13} = \sigma_{23}$, а $\sigma_{22} = 0$, выражение для силы притяжения примет следующий вид:

$$F = 4\pi\sigma_{23} \frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2} \quad (18)$$

Математическая модель описания процесса контактной коалесценции на гранулированной загрузке [4] может быть модифицирована для описания процесса контактной коалесценции на волокнистой загрузке. Изменение дисперсного состава капель по длине пути в слое насадки можно описать следующим уравнением:

$$\frac{df(r,l)}{dl} = -f(r) \cdot f(r,l) + f(r,l) \cdot \int_0^\infty f(r',r) \cdot f(r',l) \cdot dr' \quad (19)$$

где $f(r,l)$ дифференциальная функция распределения капель по размеру с учетом длины пути в слое насадки описывается в неявном виде, r – радиус капли, l – доля длины пути в бесконечном слое насадки ($0 < l < 1$). Объемная концентрация масла:

$$c(l) = \frac{\pi}{6} \int_0^\infty f(r,l) \cdot r^3 dr = \int_0^\infty f(r,l) \cdot \frac{\pi r^3}{6} dr \quad (20)$$

Первое слагаемое в уравнении (19) – отражает изменение дисперсного состава капель и их объемной концентрации за счет прилипания капель к волокнам коалесцирующей насадки. Здесь $f(r)$ связывает эффективность прилипания капель к волокнам загрузки $E(r)$ с параметрами загрузки – D –

диаметр волокна, L – толщиной слоя загрузки и ρ – объемной долей волокон в загрузке:

$$f(r) = \frac{L\rho}{D} E(r) \quad (21)$$

Второе слагаемое в уравнении (19) – отражает изменение дисперсного состава капель за счет появления вторичных капель после их отрыва от поверхности волокон насадки. Здесь функция $f(r',r)$ связывает эффективность слияния капель радиусов r' и r $E(r',r)$ с условиями отрыва новых капель от поверхности элементов насадки за счет гидродинамических сил:

$$f(r',r) = \frac{\omega_{cp}}{W} L (r'^3, r^3) E(r',r) \quad (22)$$

где ω_{cp} – усредненный градиент скорости жидкости в объеме насадки,
 W – эффективный расход жидкости.

Для того, чтобы использовать полученные выражения для определения характера изменения концентрации и состава дисперсной фазы на выходе из коалесцирующей насадки, надо определиться с видом функций $E(r)$ и $E(r',r)$, которые зависят от соотношения различных сил, действующих между каплями и элементом коалесцирующей загрузки, а также между каплями при их сближении.

Такие расчеты уже неоднократно проводились [73], при этом принималось, что возникающие поверхностные силы обусловлены в основном молекулярной составляющей (силы Лондона-Ван-дер-Ваальса). И тогда величины $E(r)$ и $E(r',r)$ могут быть представлены в виде

$$E = k_{оч} = 1,42 \left(\frac{3r^2}{2D^2} + \frac{\omega_{oc}}{\omega_{oc} + \omega_{cp}} \right) \cdot \left(\frac{8AD^2}{27\omega_{cp}\pi\eta_B r^4} \right)^{0,163} \quad (23)$$

где $k_{оч}$ – коэффициент очистки, равен отношению исходной концентрации масла к остаточной концентрации масла в очищенной воде;

ω_{oc} – скорость сближения рассматриваемых объектов, определяемая законом Стокса;

A – константа Гамакера для систем «масло-вода-масло» и «масло-вода-насадка»;

η_B – вязкость воды.

Анализ разработанной математической модели позволил оценить характер изменения дисперсного состава капель по толщине слоя насадки (Рисунок 9).

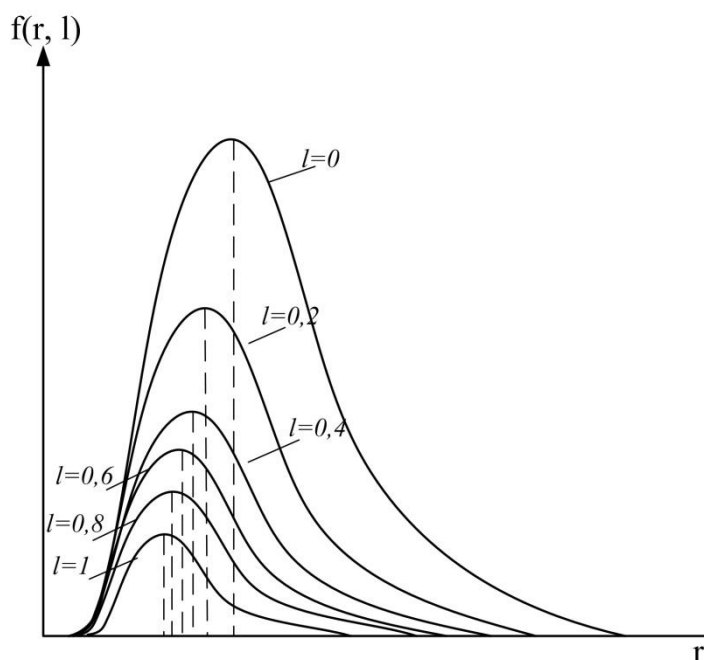


Рисунок 9 - Характер изменения дисперсного состояния капель по толщине слоя насадки.

Вполне логично, что с увеличением «глубины» проникновения эмульсии в материал насадки, т.е. с увеличением l , средний размер капель эмульсии уменьшается, что объясняется большей эффективностью закрепления крупных капель на материале насадки, чем мелких, ведущих себя как упругие сферы. При этом следует отметить, что смещение положения максимума функции распределения капель по размеру в область меньших значений в начале коалесцирующей загрузки заметнее, это обусловлено тем, что концентрация в начале коалесцирующей загрузки еще велика и капли коалесцируют не только благодаря материалу загрузки, но и протекает межкапельная коалесценция.

Кроме того, анализ модифицированной математической модели контактной коалесценции позволяет оценить характер влияния различных параметров на эффективность очистки (Рисунок 11).



Рисунок 10 - Характер изменения концентрации дисперсной фазы по толщине слоя насадки.

При увеличении скорости потока эмульсии через аппарат эффективность очистки падает в результате проскока капель в фильтрат и дробления капель дисперсной фазы при соударении с материалом загрузки. С ростом свободного объема в загрузке насадки увеличивается эффективность очистки, не происходит дробления капель при прохождении через материал насадки, она оказывает малое гидравлическое сопротивление. Все это приводит к заключению о перспективности применения волокнистых нетканых материалов в качестве коалесцирующей загрузки.

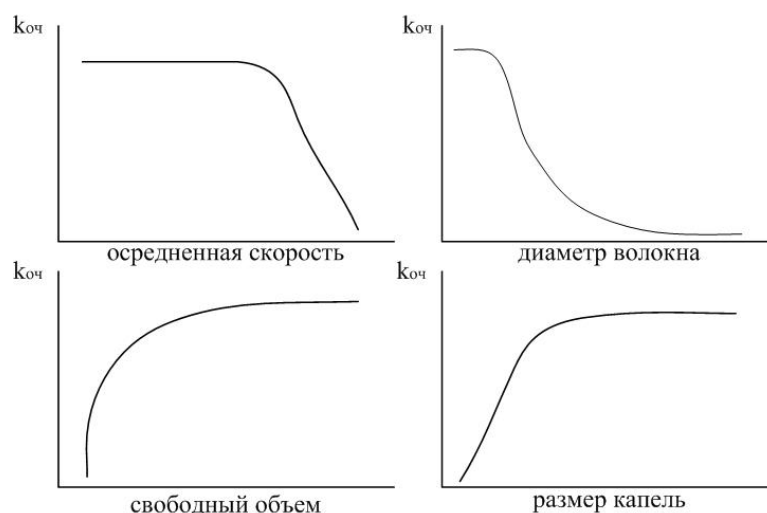


Рисунок 11 - Характер зависимостей коэффициента очистки от различных параметров.

Резюмируя, можно сделать следующее заключение: описывая коалесценцию, следует опираться на такие физические параметры как размер капель, свойства дисперсионной среды, скорость движения капель, параметры

потока. Рассматривая коалесценцию на материале, т.е. контактную коалесценцию, следует дополнительно принять во внимание влияние физико-химических свойства самого материала, геометрию аппарата и скорости фильтрования эмульсии.

1.4.7 Выводы

Анализ литературы позволяет сделать следующие выводы:

1. Обилие технологических решений свидетельствует об общем неугасающем интересе к проблеме разделения прямых эмульсий. Несмотря на солидный пласт экспериментальных исследований все еще нет универсальной технологии разделения разбавленных прямых эмульсий.

2. Возможность полностью очистить воду от эмульгированного масла с помощью мембран очевидна, но сопряжена с неразрешенной до настоящего времени проблемой замасливания мембраны, т.е. возникновение на ее поверхности и в порах масляного слоя, который блокирует проницаемость и не снимается при регенерации.

3. Среди методик минимизации эффекта замасливания выделяют две основные группы: гидрофилизация поверхности мембран и турбулизация потока в примембранном слое. Однако можно предложить и другой метод «защиты» мембран от замасливания исходя из предполагаемого механизма: наибольший вклад в замасливание вносят мелкие капли эмульсий, так как они могут накапливаться в порах мембран. Тогда их предварительная коалесценция, т.е. укрупнение, может положительно сказаться на предотвращении замасливания мембран. Реализовать процесс коалесценции таких капель можно путем контактной коалесценции.

4. Анализ модифицированной модели контактной коалесценции говорит в пользу применения волокнистого материала для коалесцирующей насадки. С целью подтверждения данного предположения была проведена следующая экспериментальная работа.

2. Методическая часть.

2.1 Реагенты и материалы.

2.1.1 Моторное масло

Для моделирования кубовых остатков атомных электростанций, т.е. ЖРО, содержащих эмульгированное масло, применялось моторное масло ОЙЛРАЙТ М – 63/14Г Классик, являющееся универсальным всесезонным минеральным маслом с классом вязкости SAE 15W – 40. В состав масла входит также комплекс универсальных присадок.

Примечание: в обеих классификациях (ГОСТ, SAE) стоящая в числителе с индексом «з» (ГОСТ) или перед буквой «W» (SAE) цифра пропорциональна вязкости масла при низкой температуре, а цифра, стоящая в знаменателе (ГОСТ) или после дефиса (SAE), пропорциональна вязкости масла при высокой температуре.

Масло ОЙЛРАЙТ М-63/14Г получено на минеральной основе (т.е. путём очистки соответствующей фракции нефти). Его получают смешением остаточного и дистиллятного компонентов и введением многофункциональных присадок. Масло проявляет высокие эксплуатационные свойства (Таблица 7), является универсальным.

Таблица 7 – Технические характеристики моторного масла ОЙЛРАЙТ М-63/14Г.

Наименование показателя	Норма по ГОСТу (ТУ)
1	2
Массовая доля, %	
- кальция	0,23
- цинка	0,10
- механических примесей, не более	0,015
Щелочное число, мг КОН на 1 г масла, не менее	7,5
Плотность при 20°C, кг/м ³ , не более	900

1	2
Температура, °С - вспышки в открытом тигле, не ниже - застывания, не выше	210 - 30
Вязкость кинематическая, мм ² /с: - при 100°С, не менее	12
Вязкость динамическая, мПа·с: - при минус 15°С, не более	4500

2.1.2 Поверхностно – активные вещества

Известно, что наибольший эффект стабилизации эмульсии достигается при использовании смеси ПАВ: ионогенных (образование ДЭС на поверхности капель) и неионогенных (адсорбционная оболочка из ориентированных дифильных молекул).

Ионогенное ПАВ – натрия додецилсульфат (sodium dodecyl sulfatе – SDS) или лаурилсульфат натрия (sodium lauryl sulfatе – SLS), поставляемый компанией AppliChem, со следующими характеристиками:

- Химическая формула – $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$;
- Молекулярная масса – 288;
- Агрегатное состояние и индекс безопасности – порошок от белого до светло – желтого цвета, легковоспламеняющийся, вредный;
- Содержание основного вещества – 96,7%;
- Точка плавления – 207 °С;
- рН (10% вода, 25°С) – 10,13;
- Максимальное содержание воды – 0,9%;

- Максимальное содержание хлорида натрия – 1%;
- Максимальное содержание сульфата натрия – 2%.

Неионогенное ПАВ – Eumulgin O10 (Oleth-10) – олеил-цетиловый спирт оксиэтилированный, содержащий 10 молей этиленоксида, поставляемый компанией CareChemicals, со следующими характеристиками:

- Молекулярная масса – 690;
- Агрегатное состояние – желтовато – белая пастообразная масса с характерным запахом;
- Содержание основного вещества – 95%;
- Максимальное содержание воды – 1%;
- Гидроксильное число – 79,0 – 84,0;
- Точка помутнения – 26 – 30 °С;
- pH (1% раствор) – 6,5 – 7,5;
- Плотность (70 °С) – 958 – 962 кг/м³.

2.1.3 Исследованные мембраны

В работе использовались микро– и ультрафильтрационные мембраны производства компании ЗАО НТЦ «Владипор». Марки использованных мембран, их характеристики представлены в таблице 8. Исследования по оценке задерживающей способности мембран проводились при рабочем давлении в интервале 0,05 – 0,2 МПа, что определялось типом мембраны. Разделению подвергалась стабилизированная эмульсия с концентрацией масла 100 мг/л. Эмульсия готовилась согласно разделу 2.2.1. Анализ на содержание нефтепродуктов проводился согласно методике, описанной в разделе 2.2.4.

Таблица 8 – Используемые в работе полимерные мембраны и их характеристики.

Марка мембраны	Материал мембраны	Удельная производительность, л/м ² час	Задерживающая способность по маслу, %	Размер пор средний по паспорту, мкм
1	2	3	4	5
МФФК -4Г	Фторопласт	при P=0,05 МПа, 16000	96,19	0,65
МФФК -3Г		при P=0,05 МПа, 7500	96,11	0,45
МФФК -2Г		при P=0,05 МПа, 3200	96,11	0,25
МФФК -1Г		P=0,05 МПа, 1100	96,19	0,15
УАМ – 1000	Ацетатцеллюлозные мембраны и мембраны на основе регенерированной целлюлозы	при P=0,15 МПа, 1200	96,51	0,03
УАМ – 500		при P=0,15 МПа, 186	96,67	0,03
УАМ – 500-О			96,83	0,03
УАМ – 300		P=0,15 МПа, 66	96,90	0,02
УАМ – 150		при P=0,15 МПа, 14,8	97,06	0,01
УПМ – 200	Полисульфонамид	при P=0,1 МПа, 1560	96,83	0,02
КФЭ-1 SiC	Подложка – оксид алюминия	при P=0,2 МПа, 1600	96,82	0,3
КФЭ-1TiO ₂		при P=0,2 МПа, 1600	96,76	

Все рассмотренные мембраны показали примерно одинаковую селективность, что по всей вероятности обусловлено ситовым механизмом разделения и размером капель дисперсной фазы: доминирующее большинство капель имеет размер порядка 10 мкм. Анализируя полученные экспериментальные данные, можно заключить, что мембраны класса микрофльтрация обеспечивают такое же качество очистки, как и мембраны класса УФ, рабочее давление при этом у них ниже, а производительность выше. Среди рассмотренных микрофльтрационных мембран наиболее перспективна крупнопористая мембрана МФФК-4Г, обеспечивающая при большей производительности аналогичное качество разделения.

Мембрана данного типа представляет собой пористый пленочный материал на основе фторопласта Ф42Л на подложке из нетканых материалов (полипропилен, лавсан) с размером пор 0,65 мкм и общей пористостью 80 – 85%.

Технические особенности мембраны [82]:

- поддается гофрированию;
- нетоксична;
- выдерживают стерилизацию автоклавированием и γ - облучением;
- выпускается на подложках различного типа, в виде ленты шириной до 600мм, и виде дисков различного диаметра.

Условия эксплуатации:

максимальная температура – 80° С;

диапазон рН – от 1 до 13

Кроме полимерных мембран в работе по разделению эмульсий использовались микрофльтрационные керамические мембраны производства ООО «НПО «Керамикфилтр» с внешним селективным слоем. Мембраны использовались трубчатые, одноканальные, диаметр трубки 10 мм. Подложка состоит из материала на основе электрокорунда – α -оксида алюминия.

Исследовались мембраны с селективным слоем из карбида кремния и диоксида титана. Исследования проводились на эмульсии с концентрацией 10,2 мг/л масла, рабочее давление 0,3 МПа. Селективность обе мембраны показали в районе 96%, однако мембраны с селективным слоем из карбида кремния доступнее, поэтому дальнейшие эксперименты проводились на них.

Керамические мембраны с внешним селективным слоем из карбида кремния (β -SiC) характеризуются средним размером пор 0,3 мкм, толщина селективного слоя 20 мкм. Внешний вид поверхности мембраны представлен на Рисунке 12.

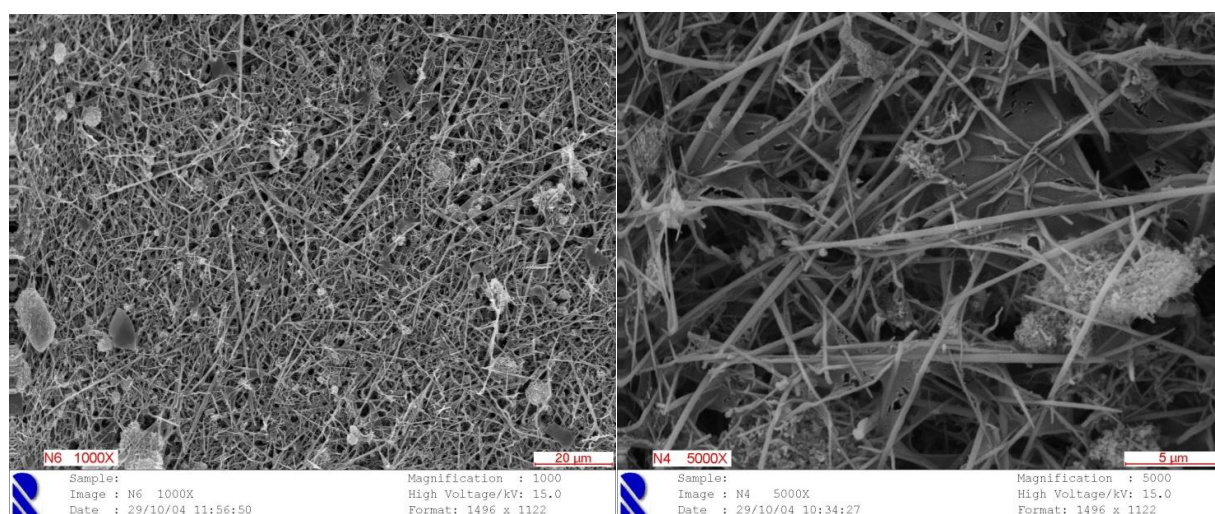


Рисунок 12 – Микрофотография поверхности керамической мембраны: нитевидные кристаллы карбида кремния. Фотографии предоставлены изготовителем мембран ООО "НПО "Керамикфильтр".

Карбид кремния тугоплавок ($t_{пл}$ 2830°C), химически стоек, по твердости уступает лишь алмазу и нитриду бора: твердость по MOOCy – 9,1-9,5; микротвердость 3300-3600 кгс/мм². Карбид кремния обладает высокой термической, химической и радиационной стойкостью, выделяется своей устойчивостью к окислению среди многих окалиностойких сплавов и химических соединений. Заметно окисляется только при температурах выше 800 °C. Он не реагирует с минеральными кислотами любых концентраций, включая и плавиковую кислоту.

2.1.3.1 Методика гидрофилизации поверхности мембран

Одним из методов борьбы с "замасливанием" мембран, широко применяемым на практике, является гидрофилизация поверхности мембраны. Для повышения гидрофильных свойств мембраны ее можно модифицировать, выдержав в течение определенного периода времени в растворе поверхностно – активных веществ, адсорбция которых на поверхности материала обеспечит защиту от замасливания мембраны. Для этого исследуемый образец мембраны МФФК-4Г в течение 3 суток выдерживали в водном растворе додецилсульфата натрия с концентрацией 0,346 ммоль/л при комнатной температуре. После чего промывали обессоленной водой и выдерживали 3 суток в дистиллированной воде для завершения процесса возможной десорбции додецилсульфата натрия с поверхности мембраны [83].

Определение концентрации раствора додецилсульфата натрия проводилось кондуктометрическим методом, для чего была построена калибровочная кривая зависимости удельной электропроводности раствора (χ , мкСм/см) от концентрации (Рисунок 13).

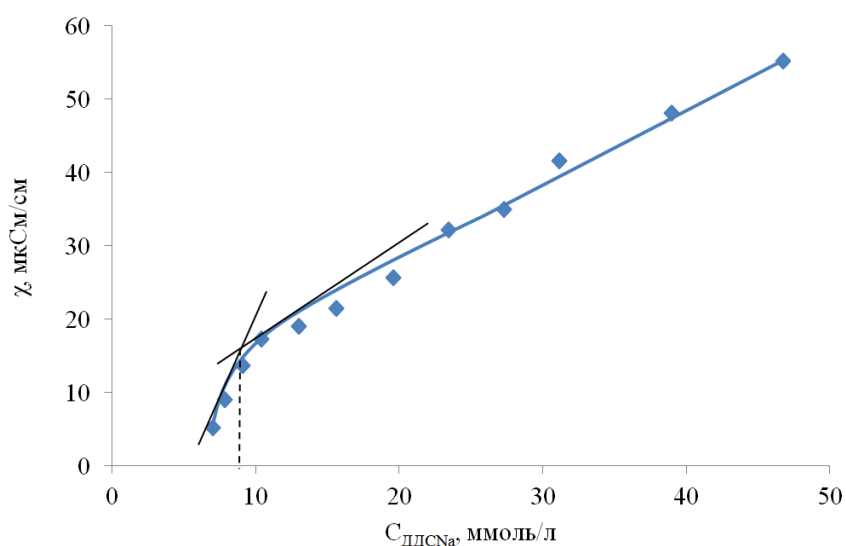


Рисунок 13 – Калибровочная кривая: зависимость удельной электропроводности раствора от концентрации додецилсульфата натрия.

Анализ остаточного содержания ПАВ в растворе после 3 суток, показал, что удельная электропроводность раствора с течением времени упала с 41,7 до 10,1 мкСм/см. Данному значению в соответствии с выстроенной калибровочной кривой соответствует концентрация додецилсульфата натрия порядка 0,090 ммоль/л. Можно сделать вывод, что на мембране адсорбировалось 0,256 ммоль додецилсульфат натрия, что соответствует ≈ 41 г на метр квадратный поверхности мембраны.

2.1.4 Коалесцирующие материалы

Для реализации процесса контактной коалесценции был необходим материал, отвечающий следующим требованиям:

- 1) Промежуточная смачиваемость, она должна быть достаточна для прилипания капель к волокнам, но недостаточна для удержания крупных капель, на которые действует подъемная сила.
- 2) Волокнистое строение, что обеспечивает большой свободный объем, малое гидравлическое сопротивление. Кроме того соответствие диаметра волокон размеру капель обеспечивает хорошую адгезию.

Материал коалесцирующей насадки должен непрерывно регенерироваться для обеспечения непрерывности процесса. Вывод дисперсной фазы из объема коалесцирующей насадки осуществляется за счет отрыва и всплытия крупных капель, что предотвращает его блокирование.

На основании сформулированных требований перспективным является промышленно изготавливаемый материал из волокнистого полипропилена. Однако экспериментальная проверка коалесцирующих свойств такого материала показала недостаточный уровень очистки. Отталкиваясь от необходимости снятия стабилизирующего действия ДЭС на каплях эмульсии, улучшить коалесцирующие свойства материала можно путем добавления в структуру волокон еще одного вещества с отличающейся относительно диэлектрической проницаемостью. Это обеспечит в местах их контакта формирование ДЭС

достаточной силы для дестабилизации эмульсии и облегчения адгезии. Таким веществом стал полиэтилентерефталат.

Материал коалесцирующей насадки стал следующим: полиэтилентерефталат (ПЭТФ) и полипропилен (ПП), а также бикомпонентного волокна (БКВ), выступающего при термической обработке в роли склеивающего агента. Свойства полимеров представлены в Таблице 9. Состав ПП -50%, ПЭТФ - 30%, БКВ -20%. Бикомпонентное волокно состоит из чистого полипропилена, формирующего сердцевину, и сополимера с меньшей теплотой плавления, который формирует внешнюю оболочку волокна, благодаря такой структуре БКВ выполняет роль склеивающего агента.

Таблица 9 – Физико-химические свойства полипропилена и полиэтилентерефталата.

Параметр	Полипропилен	Полиэтилентерефталат
Химическая формула	$[-CH_2-CH(CH_3)-]_n$	$(-C_{10}H_8O_4-)_n$
Температура плавления, °С	160—170	260
Относительная диэлектрическая проницаемость при 10^6 Гц	2,2	3,1

Для облегчения вывода капель масла материал в структуре материала необходимы гофры. Гофрированный нетканый материал изготавливается по технологии «Struto» [84]: полимеры поступают на формирование в виде штапельных волокон, длина волокон 60 мм, диаметр волокон 3 мкм. На первом этапе волокна всех типов полимеров, используемых в производстве материала, поступают в чесальную машину, где происходит их смешение (Рисунок 14).

Затем происходит первоначальное формирование структуры – плоское полотно, которое по конвейеру подается в узел «Struto» (Рисунок 15), где

происходит формирование гофр. Гофрированный материал проходит обработку в термокамере для фиксации структуры.

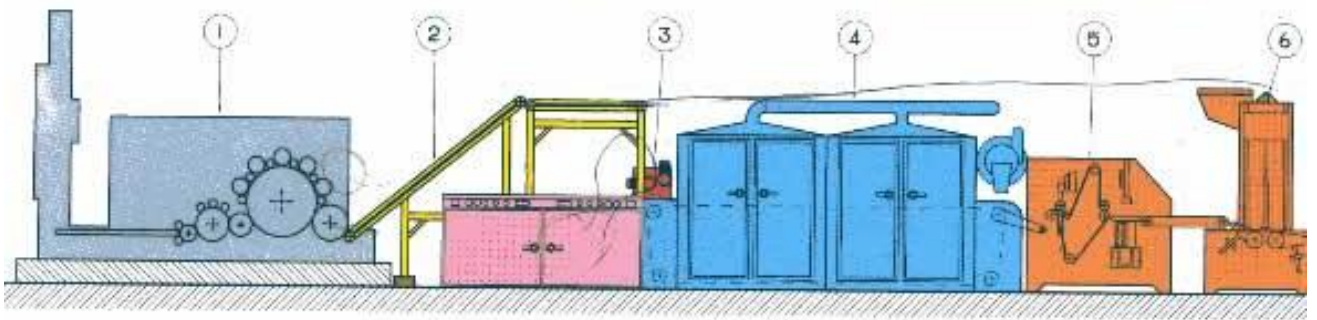
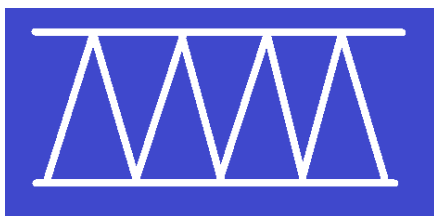


Рисунок 14 – Схема линии «Struto»: 1 - чесальная машина, 2- конвейер, 3- узел «Struto», 4 – термокамера, 5 и 6 – узлы продольной и поперечной резки [84].

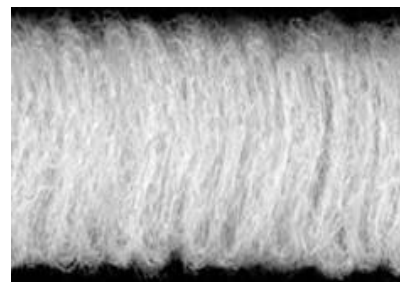


Рисунок 15 – Узел «Struto» [84].

Полученная гофрированная объемная структура (Рисунок 16) обеспечивает минимальное гидравлическое сопротивление потоку эмульсии и оптимальную траекторию движению капель дисперсной фазы при их выводе из слоя.



А



Б

Рисунок 16 – Гофрированная структура материала коалесцирующей насадки: схема (А) и фотография (Б).

Материал коалесцирующей насадки, получаемый по данной технологии, обладает следующими свойствами:

- Плотность полотна $\approx 450-550 \text{ г/м}^2$;
- Рабочий диапазон температуры – $+4 - +50 \text{ }^\circ\text{C}$;
- Допустимое содержание нефтепродуктов в воде – до 1000 мг/л ;
- Допустимое содержание в воде взвешенных веществ – до 100 мг/л ;

Помимо полимерного нетканого материала были исследованы и другие коалесцирующие материалы: гранулированное вспененное стекло М 200 (ТУ 5914-001-00643867-94) и супертонкое базальтовое волокно. Фотографии использованных в работе материалов представлены на рисунке 17.



А

Б

Рисунок 17 – Коалесцирующие материалы: гранулированное вспененное стекло (А), базальтовое волокно (Б).

Гранулированное вспененное стекло представляет собой вспененную силикатную стекломассу, из которой формируют гранулы. Данный материал получают путем вспенивания стекла при температуре $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, он подобен по составу обычному силикатному стеклу и обладает следующими техническими характеристиками:

- Насыпная плотность – $120 - 200 \text{ кг/м}^3$;
- Пористость гранул – $\approx 85 \%$;

- Диаметр гранул – 3 – 20 мм.

Вспененное стекло является гидрофобным материалом и характеризуется весьма малой гигроскопичностью, что делает данный материал перспективным для контактной коалесценции. Относительная диэлектрическая проницаемость силикатного стекла составляет 3,81. Благодаря пористой структуре вспененное стекло активно способствует удержанию и укрупнению капель масла.

Супертонкое базальтовое волокно, получаемое из базальтовых горных пород (базальт, базанит, амфиболит, габродиабаз или их смесь) методом одностадийной вытяжки из расплава, обладает следующими характеристиками:

- Предельная температура применения – +900 °С;
- Средний диаметр волокна – 1 – 4 мкм;
- Класс горючести – НГ;
- Длина волокна – 50 – 90 мм;
- Химическая устойчивость (потеря в весе) – в воде (1,5%), в щелочной среде (2,75%), в кислотной среде (2,2%);
- Относительная диэлектрическая проницаемость – 2,2.

Используемое в работе базальтовое волокно сформировано в нетканое полотно.

2.2 Аналитическое обеспечение экспериментальной работы.

2.2.1 Методика приготовления модельных эмульсий

Экспериментальные исследования проводились на растворах, имитирующих жидкие радиоактивные отходы. В качестве нефтепродукта использовалось моторное масло, характеристики которого представлены в разделе 2.1.1. Моторное масло является малорастворимым в воде веществом. Согласно литературным данным, растворимость его можно принять примерно 2,0 мг/л. Солевой состав имитировался нитратом натрия в концентрации 150 г/л.

Эмульсии приготавливали путем интенсивного перемешивания масла с водой в емкости, снабженной пропеллерной мешалкой, при скорости вращения 1000 об/мин. Такого перемешивания достаточно для образования грубодисперсной эмульсии, дополнительная диспергация масла осуществлялась турбулизацией эмульсии при ее циркуляции по линии байпаса. Размер капель эмульсии зависит от скорости вращения мешалки и продолжительности прокачивания по линии байпаса и продолжительности обработки ультразвуком. Чем мельче капли, тем устойчивее эмульсия. Эмульсии стабилизировались поверхностно-активными веществами и обрабатывались ультразвуком.

Все эмульсии готовились на водопроводной воде, состав воды представлен в Таблице 10.

Таблица 10 – Состав использованной водопроводной воды.

Показатели качества	Единицы измерения	Норматив СанПиН 2.1.4.1074-01	Среднее содержание в питьевой воде
Окисляемость	мгО ₂ /л	5,0	2,9
Водородный показатель	ед. рН	6,0 – 9,0	7,1
Жесткость общая	°Ж	7,0	3,7
Нефтепродукты суммарно	мг/л	0,1	< 0,05
СПАВ анион.	мг/л	0,5	< 0,015

На стабильность эмульсии оказывает влияние жесткость используемой в качестве дисперсионной среды воды. При использовании воды жесткостью 7,5 мг-экв/л и более в эмульсии появляются образования, напоминающие хлопья, из-за взаимодействия ионов кальция и магния с маслом, которые выступают как деэмульгаторы [85]. Исходя из представленного состава водопроводной воды,

имеющаяся жесткость не требует корректировки для приготовления стабильной эмульсии.

2.2.1.1 Методика приготовления растворов поверхностно – активных веществ

- Раствор неионогенного ПАВ – Eumulgin O10 .

Поскольку данное ПАВ по консистенции – пастообразная масса, то его надо перевести в жидкое состояние, растопив при температуре $\approx 70 - 90^\circ\text{C}$. Для приготовления раствора с концентрацией 0,1 М необходимо растворить в 1 литре 72 мл жидкого Eumulgin O10 (расчет требуемого объема проведен в соответствии с паспортной молекулярной массой и плотностью). При смешении с водой он сначала переходит в желеобразное состояние, потом растворяется. Для полного растворения необходимо выдержать его в течение 12 часов.

- Раствор ионогенного ПАВ – натрия додецилсульфат.

Данное ПАВ находится в порошкообразном состоянии. Для приготовления раствора необходимо смешать додецилфат натрия с водой и смесь нагреть до температуры $\approx 60 - 80^\circ\text{C}$ и выдержать в течение нескольких минут.

Предварительно была проведена работа по подбору стабилизаторов для эмульсии. Работа осуществлялась с различными стабилизаторами, различными их концентрациями и соотношениями в смеси друг с другом. В процессе экспериментального подбора использовались следующие поверхностно – активные вещества: натрия додецилсульфат, Eumulgin O10, Твин – 80 (полиоксиэтилен, производный от сорбитана и олеиновой кислоты), Eumulgin Prisma (динатрия лаурил сульфосукцинат), Caprilil (алкилполиглюкозид).

Подбор стабилизатора был начат с подбора концентрации, для чего была установлена ККМ, как стартовая концентрация эмульгатора. Определение ККМ основано на измерение удельной электропроводности раствора ПАВ (χ , мкСм/см) и анализа полученной зависимости $\chi = f(C)$. Величина ККМ для натрия додецилсульфата является справочной величиной и равна $8,16 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

На рисунках 18 и 19 представлены полученные зависимости и их графическая обработка.

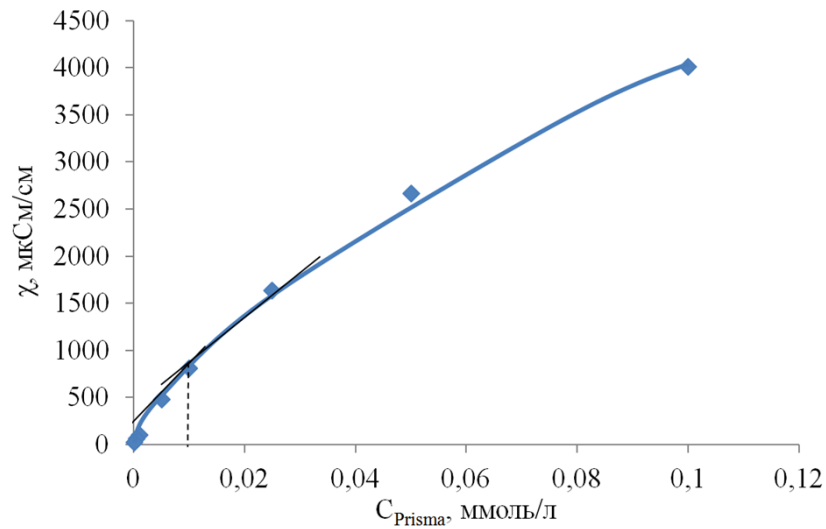


Рисунок 18 – Зависимость удельной электропроводности от концентрации Eumulgin Prisma.

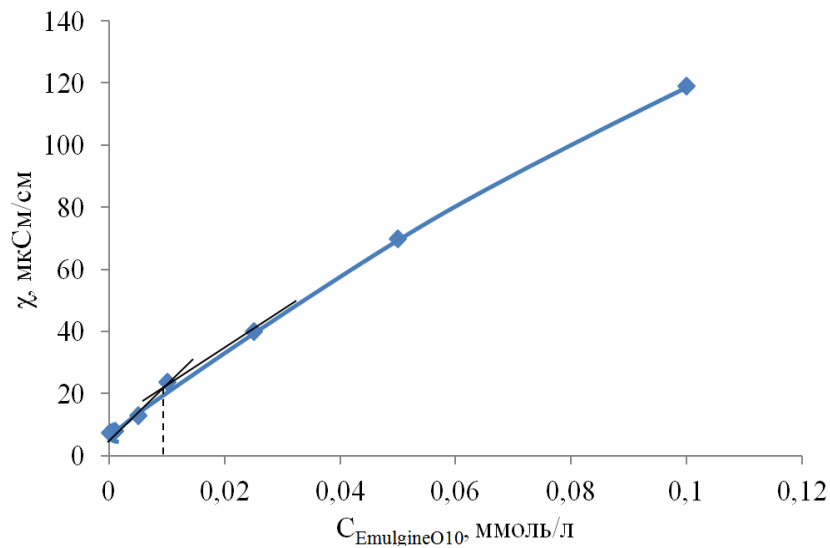


Рисунок 19 – Зависимость удельной электропроводности от концентрации Eumulgin O10.

Установлено, что величина ККМ Eumulgin Prisma составляет порядка 0,009 М, а ККМ EumulginO10 равна $\approx 0,01$ М. Поэтому для последующих экспериментов стартовой концентрацией ПАВ (Таблица 11) выбрана 0,01 М.

Эмульсии готовились при механическом перемешивании по выше описанной методике и содержали 200 мг/л масла. Результаты по стабилизации представлены в Таблице 11.

Таблица 11 – Стабилизационный эффект рассмотренных ПАВ.

№	Стабилизационный эффект	
	Стабилизатор	Комментарий
1	2	3
1	Eumulgin Prisma	Растворение ПАВ сопровождается хлопьеобразованием, что ведет к ухудшению стабилизации за счет падения концентрации растворенного вещества.
2	Додецилсульфат натрия	Растворение при перемешивании сопровождается обильным пенообразованием и помутнением раствора, что затрудняет оценку стабилизирующего действия. Эффект стабилизации виден через час и продолжителен.
3	Caprilil	Неизвестна молекулярная масса, ПАВ подбор концентрации возможен методом последовательных приближений, требуется большое количество ПАВ, нет длительного во времени эффекта стабилизации.
4	Твин - 80	Дорогостоящий препарат, нет эффекта длительной стабилизации (наблюдается образование пленки масла на поверхности).
5	Eumulgin O10	Четко выраженное помутнение раствора, вызванное переходом масла в эмульгированное состояние, стабилизация кратковременна.

1	2	3
6	Твин – 80 + ДДС _{Na}	Расслоение эмульсии протекает практически мгновенно, взаимодействие ПАВ друг с другом сопровождается осадкообразованием
7	Eumulgin O10 + ДДС _{Na}	Эффект стабилизации проявляется через час – все масло в эмульгированном состоянии, сохраняется во времени, пенообразование незначительное. Соотношение компонентов в смеси 1:1, концентрация 0,001М

Наилучшим образом проявила себя ионогенного и неионогенного ПАВ в эксперименте №8. Стабилизация осуществляется за счет двойного эффекта: образования адсорбционных оболочек на поверхности капель и возникновения ДЭС. Требуемые концентрации компонентов минимизированы, временной интервал наступления эффекта стабилизации незначителен, устойчивость эмульсии к расслоению сохраняется более суток. Установлено минимально возможное количественное соотношение компонентов Eumulgin O10: ДДС_{Na} = $2,52 \cdot 10^{-5}$: $2,52 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

2.2.1.2 Методика эмульгирования

Методика приготовления эмульсий: последовательность операций, пропорции компонентов – определялись экспериментально на растворах объемом 1 литр.

В исходную емкость объемом 3 литра набирался 1 литр водопроводной воды, в которой растворялась требуемая навеска раствора натрия додецилсульфата и объемная доза 0,1 М раствора Eumulgin O10. Полученный однородный, прозрачный, незначительно пенящийся водный раствор смеси ПАВ подвергается перемешиванию с помощью лопастной мешалки при заданном количестве оборотов ($\approx 300 - 500$ об/мин). В процессе перемешивания

добавлялось моторное масло, объём которого составляет 0,6 мл и соответствует содержанию нефтепродуктов в эмульсии порядка 200 мг/л. Непрерывное перемешивание продолжаем в течение 10 минут. После чего полученную эмульсию оставлялась на 1 – 1,5 часа при условии периодического ручного взбалтывания, для достижения стабилизации за счет адсорбции молекул стабилизатора на поверхности капель и образования ДЭС. Полученная эмульсия не расслаивается на отдельные фазы в течение последующих 24 часов.

Эмульсии также стабилизировались обработкой ультразвуком в ультразвуковой ванне модели ПСБ-1335, представленной на рисунке 20.

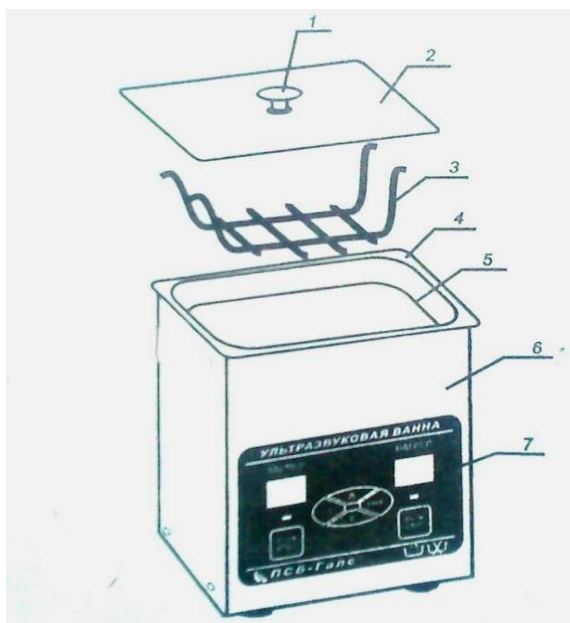


Рисунок 20 – Ультразвуковая ванна:

1 – ручка крышки, 2 – крышка, 3 – подвесная решетка, 4 – рабочая емкость ванны, 5 – метка уровня налива моющего раствора, 6 – корпус, 7 – панель управления.

Принцип действия основан электронном преобразовании энергии в механические упругие колебания с помощью пьезоэлектрического эффекта.

Данный аппарат обладает следующими техническими характеристиками:

- Рабочая частота – кГц - 25 – 45%;
- Эквивалентный уровень звука – не более 80 дБА;

- Уровень вибрации – не более 50 дБ;
- Амплитуда модуляции – до 90%;
- Номинальный объем – 1,3 л;
- Термостат – 60 °С;
- Потребляемая мощность – 0,2 кВт;
- Габаритные размеры (длина/ ширина/ высота) - 176/165/235 мм.

2.2.2 Методика определения размера капель эмульсии

Для определения размера капель эмульсии использовался монокулярный микроскоп марки Levenhuk 40Д. К микроскопу присоединена цифровая камера-окуляр марки DCM-35 с разрешающей способностью 0,3 МПикс (размер кадра 640x480 МПикс). Камера-окуляр подключается к персональному переносному компьютеру, благодаря чему изображение с микроскопа выводится непосредственно на монитор компьютера.

Для определения размера капель применялось программное обеспечение ScopePhoto 3.0. Данное программное обеспечение позволяет обрабатывать фотографии и определять размеры объектов в пикселях. Для перевода данных размером в микрометры применялись пересчетные коэффициенты, величины которых были определены при помощи стандартного объект-микрометра. Минимальный определяемый размер капель составляет 1 мкм.

Увеличение оптической системы на объективе с 5х и 10х кратным увеличением составляет соответственно 65 и 130 раз по сравнению с оригиналом. Погрешность определения размера капель данным методом составляет $\pm 0,8$ мкм – абсолютная инструментальная погрешность. Фотография стенда представлена на Рисунке 21.

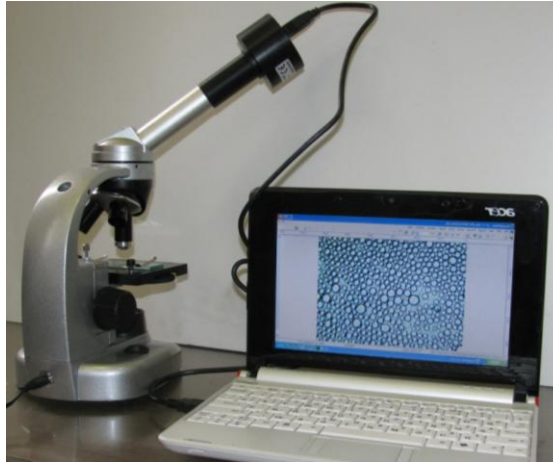


Рисунок 21 – Фотография стенда для определения размера капель эмульсии.

На рисунке 22 представлены микрофотографии образцов полученной эмульсии.

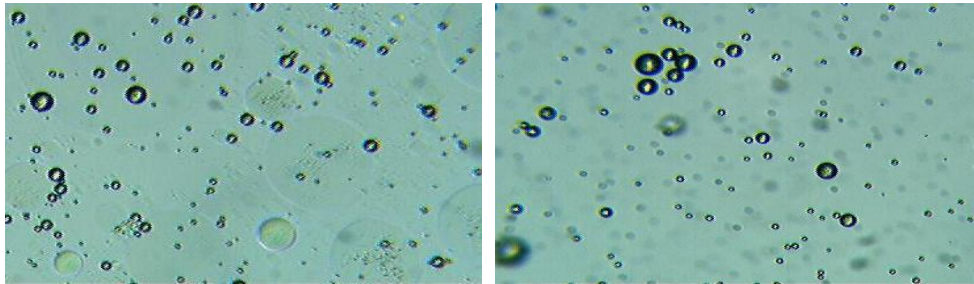


Рисунок 22– Микроскопические фотографии двух образцов эмульсии с содержанием масла – 50 мг/л; эмульсия получена механическим перемешиванием.

На рисунках 23-25 представлены диаграммы распределения размера капель в эмульсиях с различным содержанием масла.

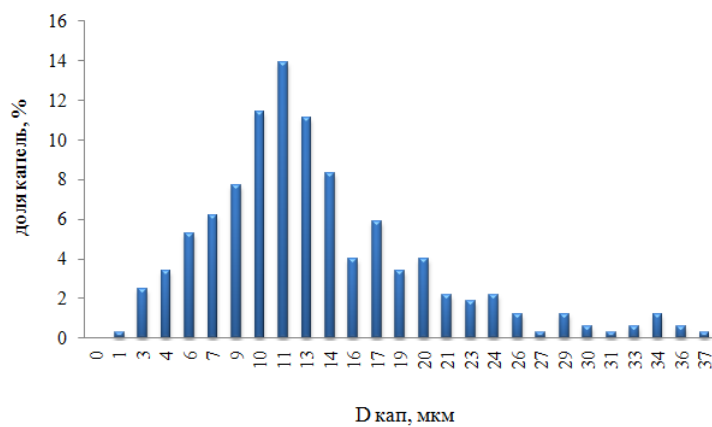


Рисунок 23 – Диаграмма распределения капель по размерам для эмульсии с концентрацией масла 50 мг/л.

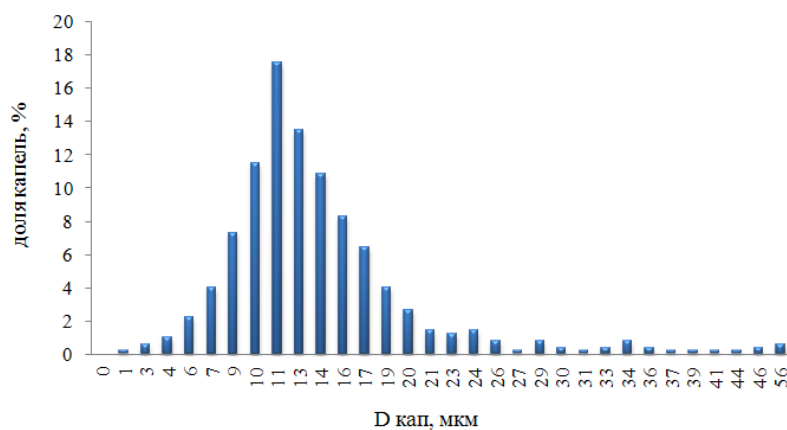


Рисунок 24 – Диаграмма распределения капель по размерам для эмульсии с концентрацией масла 100 мг/л.

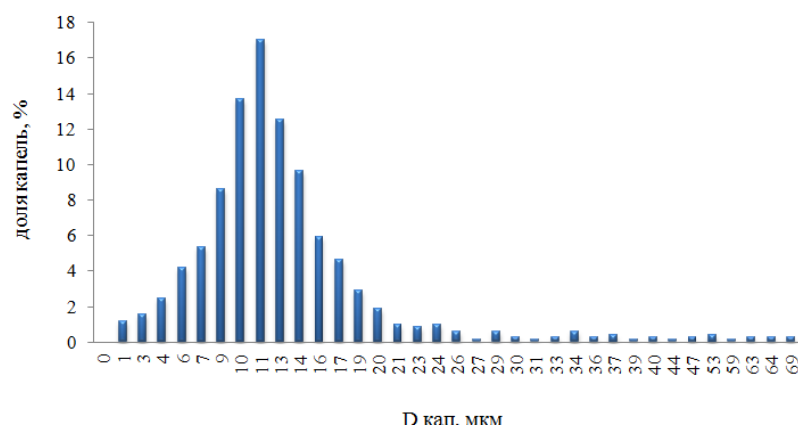


Рисунок 25 – Диаграмма распределения капель по размерам для эмульсии с концентрацией масла 200 мг/л.

Из полученных данных видно, что в объеме приготовленной эмульсии больший объем эмульгированного масла сосредоточен в каплях размера порядка 10-15 мкм не зависимо от концентрации масла в рассмотренном диапазоне. В соответствие с классификацией эмульсий по размеру капель подобные эмульсии можно отнести к тонкоэмульгированным.

2.2.2.1 Сравнение среднего размера капель эмульсии, стабилизированной различными методами

Для оценки влияния метода стабилизации на средний размер капель дисперсной фазы в эмульсии были проведены микроскопические анализы образцов эмульсий, стабилизированные: только механическим диспергированием

(рисунок 26), обработкой ультразвуком после механического диспергирования (рисунок 27), ПАВ (рисунок 28), ПАВ и обработкой ультразвуком (рисунок 24).

Микроскопическое исследование показало, что обработка ультразвуком эмульсии, стабилизированной ПАВ, позволяет получить эмульсию с преобладающим размером капель масла 10-16 мкм, что является довольно узким распределением капель по размерам. Ультразвуковое воздействие позволяет обеспечить равномерное распределение масляной фазы в водной и стабильность эмульсии во времени.

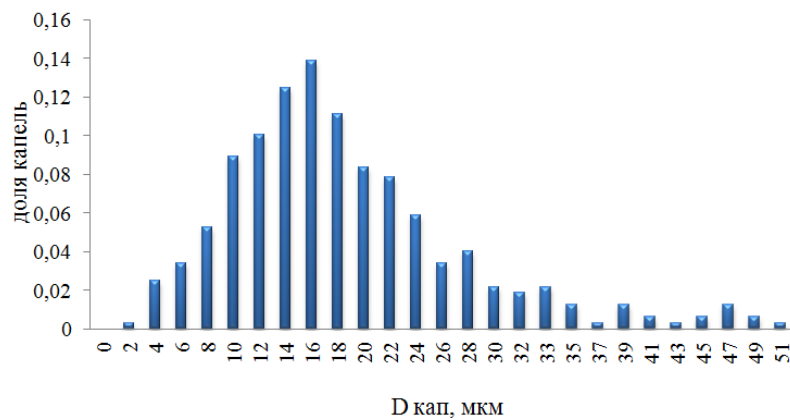


Рисунок 26 – Диаграмма распределения капель по размерам для эмульсии с концентрацией 100 мг/л: получена механическим диспергированием.

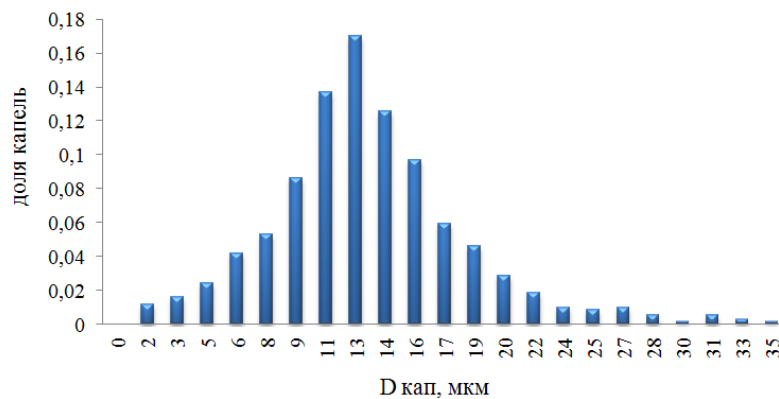


Рисунок 27 – Диаграмма распределения капель по размерам для эмульсии с концентрацией 100 мг/л: стабилизация обработкой ультразвуком.

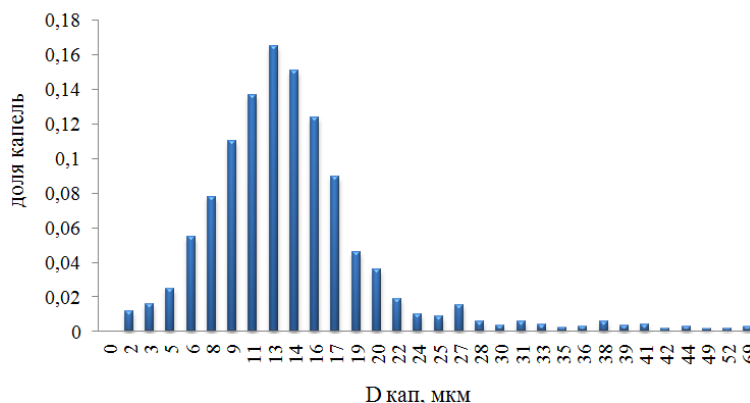


Рисунок 28 – Диаграмма распределения капель по размерам для эмульсии с концентрацией 100 мг/л: стабилизация ПАВ.

2.2.3 Методика оценки устойчивости эмульсии.

Для оценки устойчивости эмульсии проводились микроскопические исследования изменения размеров капель эмульсии со временем. В образце эмульсии определялся средний размер капель в начальный момент времени – сразу после отбора пробы, затем через 30 минут, затем через каждый час на протяжении 3 часов, затем через сутки.

Оценка устойчивости получаемых эмульсий проводилась на системах с концентрацией масла 50, 100 и 200 мг/л. Согласно методике экспериментальной работы эмульсии готовились в три этапа – сначала проходило перемешивание механической лопастной мешалкой, затем эмульсия циркулировала по байпасной линии установки, после обрабатывалась ультразвуком. После чего отбирался образец для исследования. Исследование проводилось с помощью микроскопа. Далее в образце определялся средний размер капель масла сразу после отбора пробы, затем через 30 минут, 60 минут, 120 минут, 180 минут, 240 минут и спустя сутки. На основании полученных данных были построены зависимости среднего размера капель масла в эмульсии от времени жизни образца, т.е. от времени нахождения образца в покое.

Сводные данные по зависимости среднего размера капель от времени жизни образцов эмульсии с различной концентрацией масла представлены на рисунках 29-31.

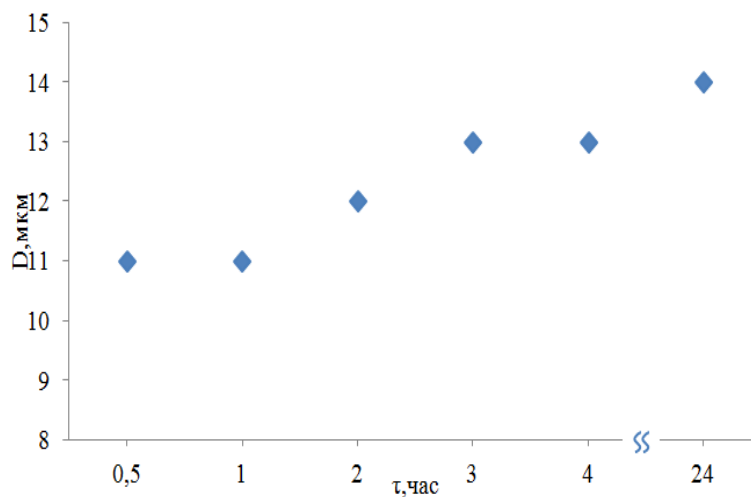


Рисунок 29 – Изменение среднего размера капель эмульсии с концентрацией 50 мг/л от времени.

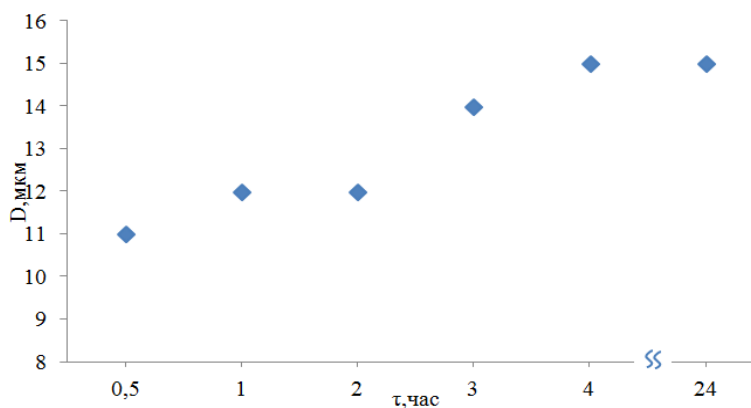


Рисунок 30 – Изменение среднего размера капель эмульсии с концентрацией 100 мг/л от времени.

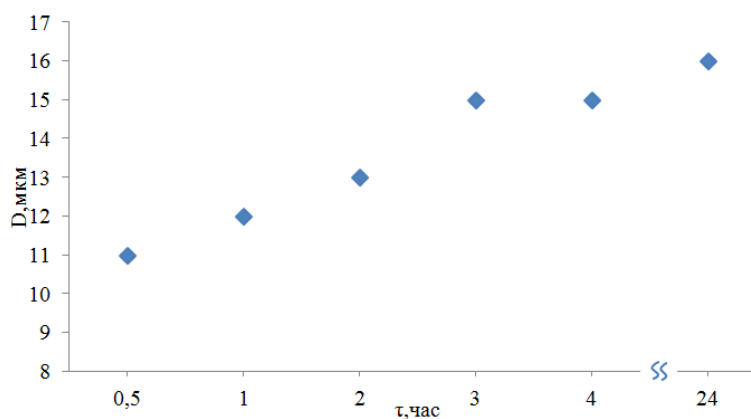


Рисунок 31 – Изменение среднего размера капель эмульсии с концентрацией 200 мг/л от времени.

Наблюдается укрупнение капель с уменьшением их общего числа. Согласно теории коалесценции - для большого числа капель вероятность «эффективной» (за которой последует слияние) встречи капель выше, чем для разбавленной эмульсии, несмотря на больший размер капель.

На рисунке 32 представлены микрофотографии образца эмульсии с концентрацией масла 200 мг/л после 30 мин. нахождения в покое и после 180 мин.

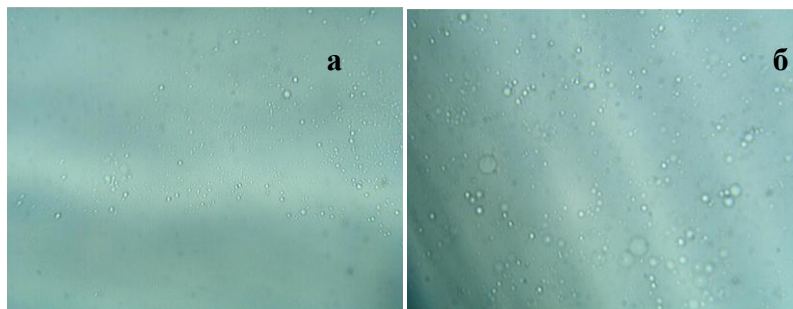


Рисунок 32 – Микрофотографии образца эмульсии с концентрацией масла 200 мг/л после 30 минут (а) и после 180 минут (б).

Полученные результаты свидетельствуют об успешном моделировании устойчивых двухкомпонентных эмульсий, поскольку время их жизни во много раз превышает время пребывания в аппарате разделения эмульсий - согласно графикам на рисунках 29-31 в течение первых 2 часов средний размер капель в образцах эмульсий изменяется незначительно.

2.2.4 Методика определения концентрации нефтепродуктов в воде

Для определения содержания нефтепродуктов в пробах воды в процессе проведения экспериментальных исследований использовался метод для экспресс-анализа содержания нефтепродуктов в воде КИС – НП СЕ. 1207.00.00.000. «Лилия – 1» (Рисунок 33), разработанный ФГУП «КБОМ». Метод внесен в Государственный реестр средств измерения (регистрационный номер 17572-98) и входит в реестр аттестованных методик Федерального информационного фонда по обеспечению единства измерений (номер в реестре ФР.29.2006.02183).

Назначение метода экспресс-анализа: метод предназначена для определения массовой концентрации нефтепродуктов (дизтопливо, моторные,

трансмиссионные, индустриальные масла, сырая нефть) в воде. Измерение выполняется непосредственно в месте выполнения пробоотбора воды. Технические данные представлены в таблице 12.



Рисунок 33 – Установка «Лилия – 1» для проведения экспресс – анализа.

Таблица 12 – Технические данные установки «Лилия – 1» для проведения экспресс-анализа.

Наименование показателя	Технические данные
Диапазон измерений, мг/дм ³	0,05-0,6 0,5-6 5-50
Предел относительной погрешности, в диапазоне измерений, % от 0,05 до 0,3 мг/дм ³ от 0,3 до 50 мг/дм ³	±10 ±5,0
Диапазон рабочих температур окружающего воздуха, °С	0 – 50
Габаритные размеры установки в транспортном положении, м, не более: длина ширина высота	0,5 0,46 0,145

В установку входят: дозатор – 5 мл, дозатор – 50 мл и дозатор – 350 мл, груша, вскрыватель для патронов, соединительные трубки, комплект индикаторных средств КИС – НП (индикаторные, поглотительные и ампульные патроны), рассчитанный на выполнение 120 измерений.

Принцип измерения заключается в сорбции нефтепродуктов адсорбентом в поглотительном патроне, последующем экстрагировании сорбированных нефтепродуктов гексаном с переводом их в индикаторную трубку, заполненную гранулированным индикаторным веществом, меняющим свою окраску при взаимодействии с нефтепродуктами. Фактически соединенные последовательно патроны установки представляют собой хроматографическую колонку.

Пошаговая последовательность выполнения анализа:

1. Вскрыть поглотительный патрон с двух сторон с помощью вскрывателя патронов;
2. Соединить поглотительный патрон в зависимости от исходной концентрации нефтепродуктов с дозатором на 5, 50 или 350 мл;
3. Присоединить дозатор к насосу и начать прокачивать анализируемую воду, контролируя разряжение по вакуумметру насоса. В зависимости от предполагаемой исходной концентрации нефтепродуктов прокачивают различные объемы жидкости, рекомендованные в таблице 13.
4. После завершения прокачивания вскрыть индикаторный патрон с двух сторон и с помощью соединительной трубки соединить его с поглотительным патроном;
5. Вскрыть ампульный патрон и присоединить его к поглотительному и индикаторному патрону;

Таблица 13 – Соотношения объемов прокачиваемой жидкости и содержания НП в водной фазе.

Диапазон измерений	Концентрация нефтепродуктов в анализируемой воде, мг/дм ³	Объем, который требуется прокачать через поглотительный патрон
1	0,05 - 0,6	350 мл
2	0,5 - 6	50 мл
3	5-50	5 мл

6. Прокачать растворитель через патроны (Рисунок 34) и измерить длину изменившей цвет насадки в индикаторном патроне в миллиметрах;

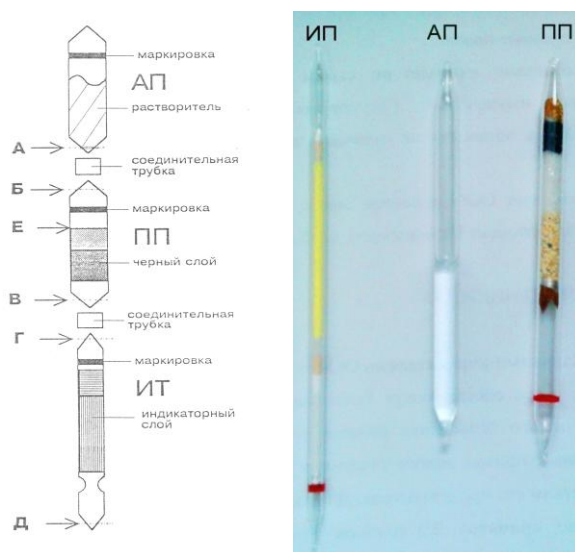


Рисунок 34– Последовательность расположения патронов при анализе и их внешний вид.

7. Определить концентрацию нефтепродуктов в мг/дм³ с учетом коэффициентов преобразования, используя формулу:

$$C = K \cdot L \quad (24)$$

где К - коэффициент преобразования, мг/(л· мм) (см. Таблица 14);

L - высота окрашенного индикаторного слоя в индикаторном патроне ИП, мм.

Таблица 14 – Коэффициенты преобразования для различных диапазонов.

Диапазон измерения	Коэффициент преобразования
0,05 - 0,5 мг/л	0,026
0,6 - 6 мг/л	0,18
5 - 50 мг/л	1,8

Для отработки анализа и исключения случайных погрешностей были проведены серии экспериментов по определению концентрации нефтепродуктов в образцах эмульсий с известной концентрацией масла: 0,5, 1, 2, 5, 20 и 50 мг/л. Полученные результаты представлены в таблице 15.

Таблица 15 – Определение точности измерения количества нефтепродуктов в воде установкой «Лилия-1».

Заданные величины концентраций масла, мг/л	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0	20,0	50,0
Измеренные величины концентраций масла, мг/л	0,47	1,26	2,34	4,86	9,0	19,8	48,6
	0,5	0,90	2,52	5,40	12,6	21,6	52,2
	0,44	1,08	1,98	5,22	10,8	18,0	50,4
Относительная погрешность, %	±10	±15	±15	±5	±7	±7	±4

Была проведена серия экспериментов по влиянию разведения на точность определения концентрации: растворы с концентрациями 2 и 20 мг/л разбавлялись в два раза, для получения концентраций 1 и 10 мг/л масла, соответственно. Полученные данные сравнивались с измеренными концентрациями образцов с концентрациями масла 1 и 10 мг/л полученными прямым смешением. Величина относительной погрешности в обоих случаях не превышала 10%, что позволяет использовать разведение для анализа проб с предполагаемым содержанием нефтепродуктов более 50 мг/л.

Применение в экспериментальной работе ПАВ потребовало проверки их влияния на точность определения концентрации масла. Для этого были проведены контрольные замеры образцов с известной концентрацией масла в эмульсиях, стабилизированных смесью ПАВ (Таблица 16).

Таблица 16 – Определение влияния ПАВ на точность измерения количества нефтепродуктов в воде установкой «Лилия-1».

Заданные величины концентраций масла, мг/л	0,5	1,0	5,0	20,0	50,0
Измеренные величины концентраций масла, мг/л	0,42	1,08	5,40	19,8	48,6
	0,47	1,26	4,86	23,4	45,0
	0,49	1,08	5,22	19,8	52,2
Относительная погрешность, %	±8	±15	±5	±5	±4

Величины относительных погрешностей показывают, что влияние добавленных ПАВ на сорбцию и последующую экстракцию нефтепродуктов в установке экспресс-анализа «Лилия-1» незначительно, т.е. используемый метод анализа применим для определения концентрации нефтепродуктов и в стабилизированных эмульгаторами эмульсиях.

2.3 Экспериментальные установки

Для выполнения работы были сконструированы и изготовлены три стенда разделения эмульсий. Первый стенд был разработан для изучения контактной коалесценции, второй стенд – установка мембранного разделения с подвижным турбулизатором, третий стенд - для реализации гибридной технологии, сочетающей контактную коалесценцию и мембранное разделение.

2.3.1 Стенд №1. Мембранная установка для плоских полимерных мембран.

Для осуществления процесса мембранного разделения был смонтирован стенд № 1, схема которого представлена на рисунке 35.

В мембранный аппарат 2 заливается исходная смесь «масло в воде», после чего аппарат герметично закрывается, запускается мешалка 1 и аппарат подключается к компрессору 3, который нагнетает в него сжатый воздух для создания рабочего давления процесса мембранного разделения. Величина давления контролируется по манометру 4 и регулируется дросселем В2. Пермеат выводится из установки через вентиль В1. Внешний вид мембранного аппарата представлены на рисунке 36.

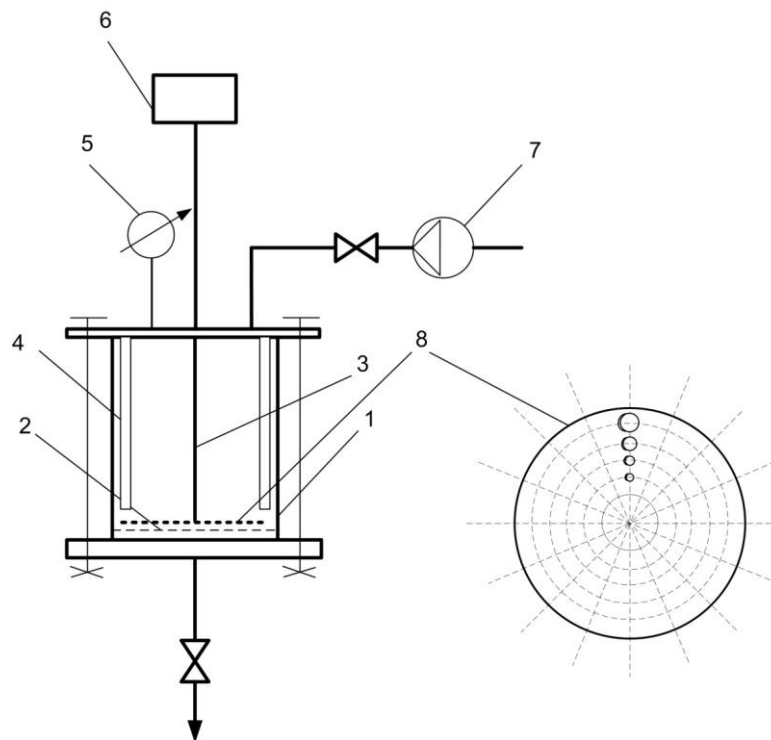


Рисунок 35 – Схема мембранной установки с подвижным механическим турбулизатором:

1 – корпус; 2 – мембрана; 3 – вал мешалки; 4 – отбойные пластины; 5 – манометр; 6 – привод мешалки с частотным регулятором; 7 – компрессор; 8 – дисковый турбулизатор.

Манометр подсоединен к аппарату через один из штуцеров в верхнем фланце аппарата. Для предотвращения явления концентрационной поляризации ячейка оборудована мешалкой-турбулизатором 8 из фторопласта и вертикальными отбойными пластинами 4, препятствующими образованию завихрений жидкости в процессе перемешивания.



Рисунок 36 – Фотография мембранной установки с подвижным механическим турбулизатором.

Мешалка-турбулизатор представляет собой перфорированный диск, закрепленный на валу и располагающийся в непосредственной близости от поверхности мембраны. Перфорация на диске была выполнена в виде радиально расположенных рядов отверстий увеличивающегося диаметра со снятыми на лобовой половине окружности фасками. Всего в диске 64 отверстия. Такое конструктивное решение мешалки-турбулизатора наиболее эффективно справляется с задачей минимизации отрицательного влияния концентрационной поляризации на процесс мембранного разделения.

Технические характеристики установки:

Давление:

Рабочее, МПа, не более

0,2

Пробное, МПа, не более	0,3
Емкость аппарата, л.	3,8
Число оборотов вала мешалки, об/мин	50 – 500
Габаритные размеры, мм:	
Длина	520
Ширина	443
Высота	586
Материалы, контактирующие с рабочей средой:	сталь 12Х18Н10Т стекло фторопласт-4 резина ТМКЩ
Масса (с незаполненным аппаратом), кг, не более	6,0
Площадь рабочей поверхности мембраны в аппарате, м ²	≈0,018

Порядок выполнения экспериментов:

1. Залить исходный раствор (эмульсию) в аппарат при закрытом вентиле В1;
2. Включить привод мешалки и установить с помощью частотного преобразователя необходимое число оборотов мешалки;
3. Включить компрессор и установить по манометру с помощью вентиля В2 требуемое рабочее давление;
4. Открыть ventиль выхода пермеата В1, контролируя рабочее давление по манометру;
5. После окончания процесса закрыть ventиль вывода пермеата В1, выключить привод мешалки и отключить аппарат от сети;
6. Сравить рабочее давление и опорожнить аппарат.

2.3.2 Стенд № 2. Мембранная установка для трубчатых керамических мембран

Для проведения экспериментов с керамическими мембранами была разработана и изготовлена установка, схема которой представлена на рисунке 37.

В емкость 1 заливается разделяемая прямая эмульсия; мешалка 2 производит первичное эмульгирование при закрытом вентиле В1; вентиль В2 позволяет опорожнять емкость 1; после первичного эмульгирования эмульсия циркулирует по линии байпаса благодаря насосу 3, вентиль В4 при этом закрыт; после получения эмульсии вентиль В4 открывается и насос нагнетает эмульсию в мембранный аппарат 5, рабочее давление при этом контролируется по манометру 4. Внешний вид установки на раме представлен на рисунке 38.

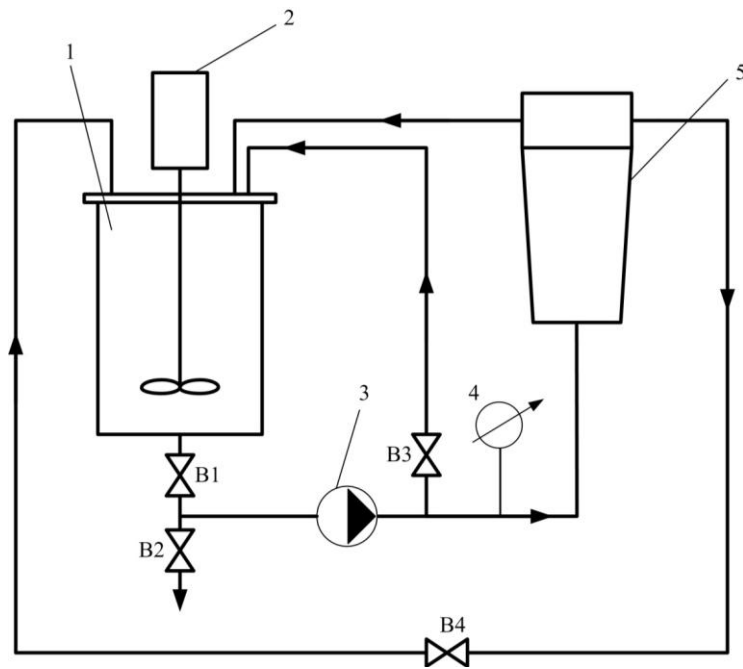


Рисунок 37 – Схема установки для керамических мембран:

- 1 – емкость приготовления эмульсии; 2 – погружной диспергатор; 3 – насос;
4 – манометр; 5 – мембранный аппарат.



Рисунок 38 – Фотография установки для керамических мембран.

Устройство мембранного аппарата представлено на рисунке 39. Исходная смесь типа «масло в воде» подается снизу вверх через центральную перфорированную распределительную трубку. Трубчатые керамические мембраны с внешним селективным слоем закреплены в трубной решетке. В верхней части аппарата организованы отвод пермеата и концентрата – масла.

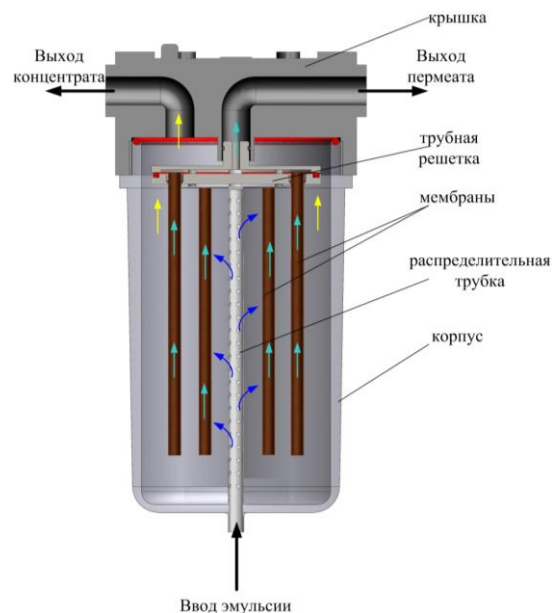


Рисунок 39 – Устройство мембранного аппарата.

Исходная эмульсия подается через центральное распределительное устройство снизу вверх и подается на керамические трубчатые мембраны. В крышке аппарата организован отвод концентрата и вывод пермеата. Площадь рабочей поверхности мембран $0,034 \text{ м}^2$.

2.3.3 Стенд №3. Коалесцирующий фильтр

Разработанный стенд, в котором реализуется контактная коалесценция, представлен на рисунке 40. В емкость 2 может заливаться сразу эмульсия или при помощи погружного диспергатора 1 эмульсия может готовиться непосредственно в емкости.

Исходная прямая эмульсия из емкости 2 перистальтическим насосом 3 подается в аппарат, где проходит процесс коалесценции (слияние капель) в материале насадки 4. С помощью вентилей В1 и В2 можно освободить емкость от эмульсии. Кроме того, вентиль В1 позволяет регулировать расход, через вентиль В4 выводится масло, отделившееся в результате очистки. Вентиль В3 предназначен для выхода очищенной воды.

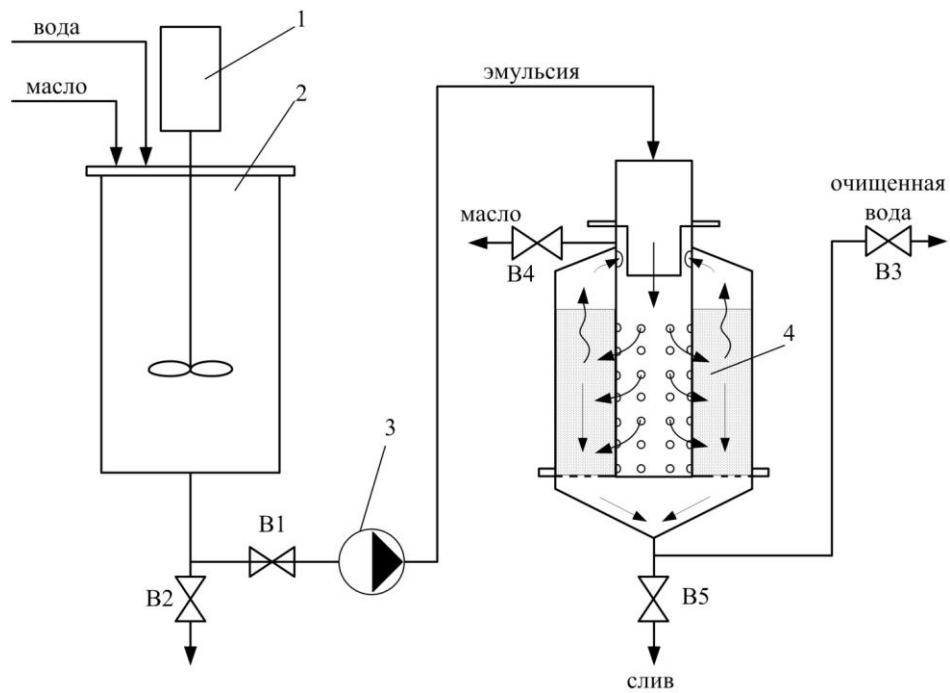


Рисунок 40 – Схема установки с коалесцирующим фильтром:

- 1 – погружной диспергатор, 2 – емкость для приготовления эмульсии, 3 – насос, 4 – коалесцирующая насадка.

Внешний вид аппарата разработанного и изготовленного коалесцирующего фильтра представлен на рисунке 41.

Коалесцирующая загрузка расположена на перфорированном диске. Материал загрузки расположен кольцами вокруг трубы, гофры материала ориентированы вертикально вверх. Очищенная от масла вода через нижний штуцер выводится из аппарата, следует отметить, что аппарат требует тщательной настройки по регулировке уровня зеркала жидкости для того, чтобы пленка масла не попала в очищенную воду и чтобы в отделенном слое не было воды.

Принцип работы данного аппарата заключается в пропускании исходной эмульсии через последовательно расположенные камеры, заполненные различными коалесцирующими материалами. Сначала смесь поступает в камеру предварительной очистки, где размещается слой вспененного стекла (камера может быть заполнена стеклом или может быть пустой). Затем по центральной перфорированной трубе эмульсия подается на волокнистый нетканый гофрированный полимерный материал реализующий контактную коалесценцию. На выходе из коалесцирующей насадки может быть слой из базальтового волокна.



Рисунок 41 – Внешний вид коалесцирующего фильтра.

Таким образом, выводимая из нижней части аппарата вода поднимается по патрубку, и выводится на уровне отвода накопленного в материале масла.

Отделяемое в результате разделения масло поднимается в верхнюю часть аппарата и через перфорацию подводится к патрубку вывода масла из аппарата.

2.3.4 Модификация стенда № 2. Коалесцентно-мембранная установка

Впоследствии аппарат, представленный на рисунке 39 был модифицирован посредством добавления слоя материала коалесцирующей насадки, расположенного таким образом, чтобы мембраны были в его толще. Схема модифицированного аппарата представлена на рисунке 42.

Основными элементами аппарата являются: перфорированная распределительная трубка, коалесцирующая насадка (объем 2 л), трубчатые керамические мембраны с внешним селективным слоем (площадь мембран $0,13\text{м}^2$), трубная решетка и непосредственно корпус.

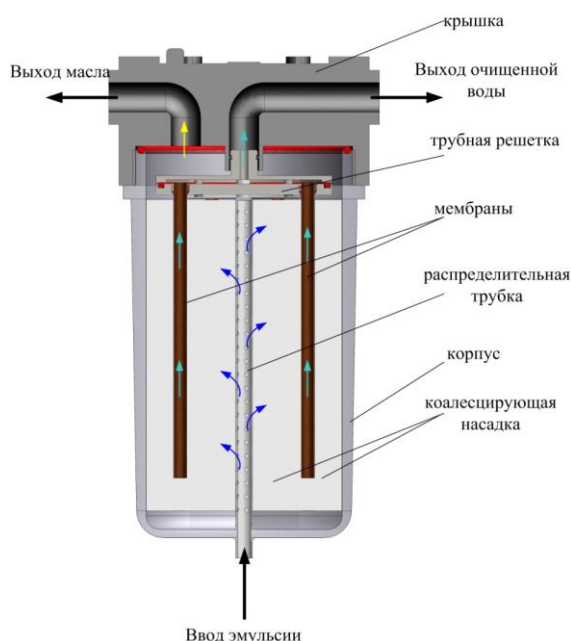


Рисунок 42 – Модифицированный коалесцентно-мембранный аппарат.

Распределительная трубка располагается в центре аппарата, вокруг нее расположен коалесцирующий материал (гофры материала расположены вертикально). Исходная эмульсия подается через распределительное устройство снизу вверх, что позволяет решить проблему уноса капель масла потоком фильтрата. Эмульсия поступает в коалесцирующий материал, где происходит

задержание основной доли дисперсной фазы. Далее разделяемая среда попадает на стадию мембранного разделение. В крышке аппарата организован отвод концентрата и вывод пермеата.

Такая модификация позволяет предположить принципиально иной механизм разделения эмульсии. Схематическое представление процесса представлено на рисунке 43.

При такой организации процесса разделения контактная коалесценция не допустит основную часть эмульгированного масла до поверхности мембраны и более того, будет конкурировать с мембраной за капли масла у нее поверхности.

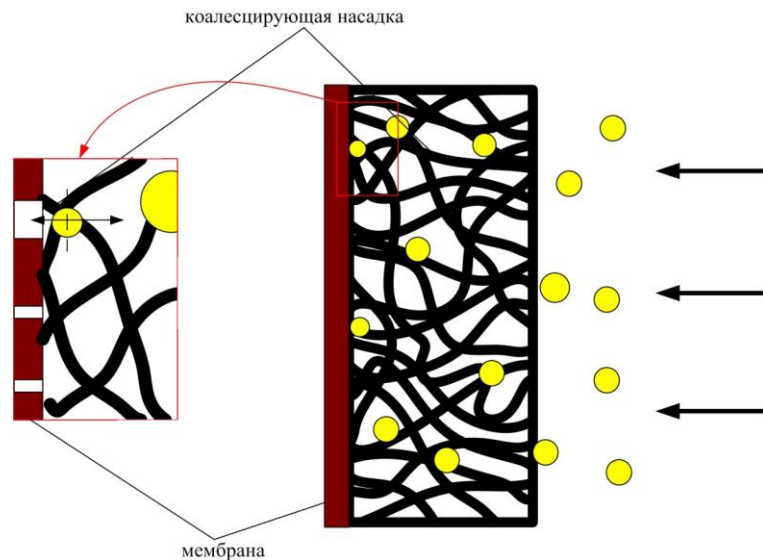


Рисунок 43– Схематическое описание механизма разделения в гибридном процессе.

3. Результаты и их обсуждение.

3.1 Мембранное разделение эмульсии.

3.1.1 Разделение эмульсии на полимерных мембранах

Для оценки степени замасливания мембран была проведена серия экспериментов на стенде №1 (Рисунок 35) по оценке степени снижения производительности. Все эксперименты велись при давлении 0,3 бар.

Поскольку основным исследуемым критерием было снижение удельной производительности мембраны за счет замасливания, надо было исключить из учета такое явление, как усадка мембраны, т.е. ее уплотнение под действием рабочего давления, тоже приводящее к снижению удельной производительности.

Для оценки влияния усадки мембран была определено изменение удельной производительности мембраны МФФК-4Г ($\text{л}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$) по чистой воде во времени. Данные представлены на рисунке 44.

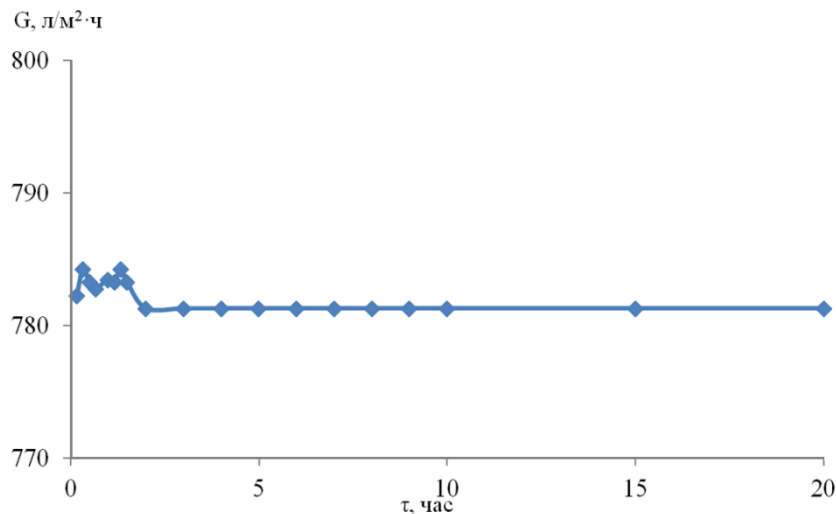


Рисунок 44 – Зависимость удельной производительности мембраны от времени.

Как видно из графика, за 20 часов работы под давлением снижение удельной производительности составило около 3%, что не критично. Основное падение произошло в первые 5 часов, дальше наблюдается стабилизация параметра.

При переходе от воды к эмульсии картина существенно изменяется. На рисунке 45 показано изменение удельной производительности мембран во времени при разделении эмульсии с постоянным за счет возврата пермеата содержанием масла 100 мг/л, в зависимости от гидродинамических параметров процесса. Результаты представлены для наглядности в виде относительной производительности G/G_0 . Начальная производительность образцов мембран была практически одинакова – 710-740 л/м²час. Начальная удельная производительность мембран на эмульсии была ниже на 8-10%, чем на воде, что объясняется увеличением вязкости жидкости.

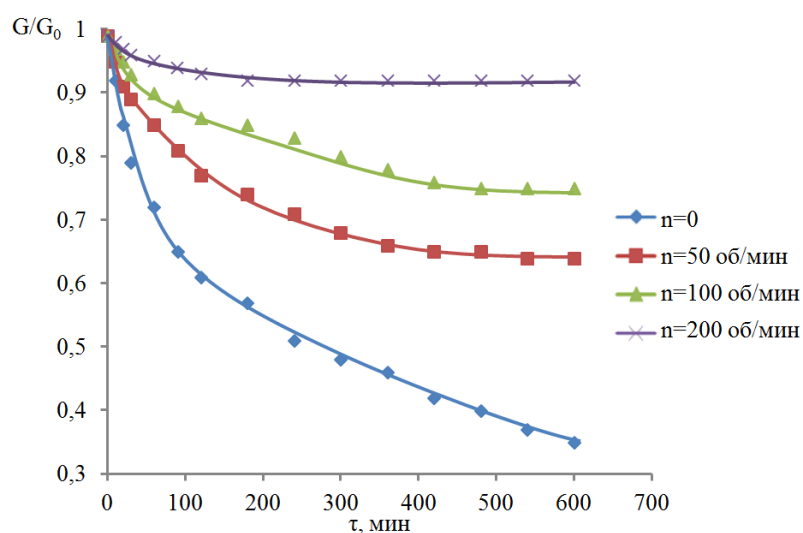


Рисунок 45 – Динамика изменения относительной производительности мембран во времени при различных скоростях вращения мешалки.

Задерживающая способность мембран немного увеличивалась до некоторого постоянного значения за счет блокирования их поверхности (Рисунок 46).

Замасливание мембран обеспечивает, с одной стороны, дополнительный задерживающий эффект, а, с другой стороны, создает дополнительное сопротивление переносу вещества через мембраны. Перемешивание вблизи мембраны, т.е. турбулизация потока над мембраной, позволяет в некоторой степени регулировать замасливание.

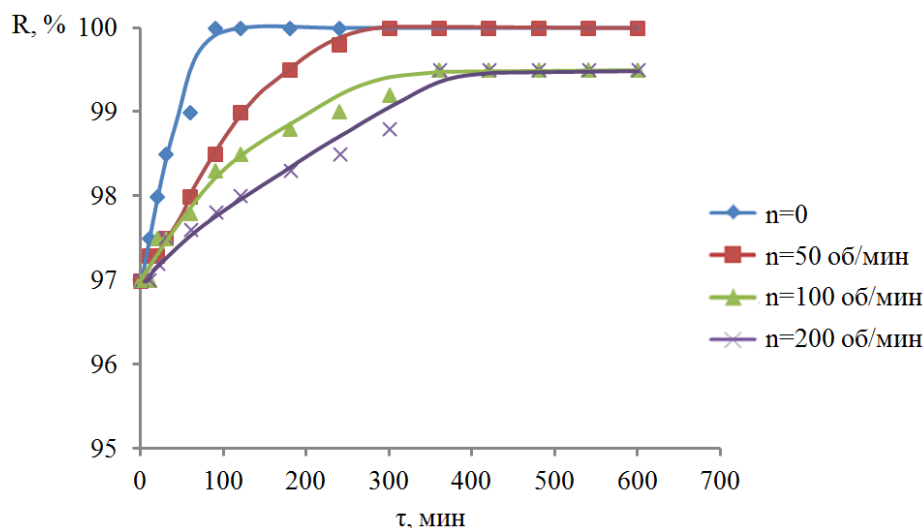


Рисунок 46 – Динамика изменение задерживающей способности мембран во времени при различных скоростях вращения мешалки.

3.1.1.2 Сравнение динамики изменения удельной производительности полимерных мембран при разделении эмульсий, стабилизированных различными методами

Было изучено влияние способа приготовления эмульсии на степень замасливания мембран. Рассмотрены эмульсии, приготовленные простым механическим перемешиванием, полученные при диспергировании ультразвуком, а также стабилизированные после УЗ-обработки поверхностно-активными веществами. Данные представлены на рисунке 47. Разделение проводилось в ячейке без перемешивания.

Во всех случаях наблюдается явление замасливания, причем наиболее интенсивное на эмульсиях, не стабилизированных ПАВ. Очевидно, что в ПАВ-стабилизированных эмульсиях не происходит коалесценция мелких капель в крупные и тормозится их контактная коалесценция самой мембраной. Следует, видимо, учесть и возможное влияние ПАВ на саму мембрану в виде ее гидрофиллизации.

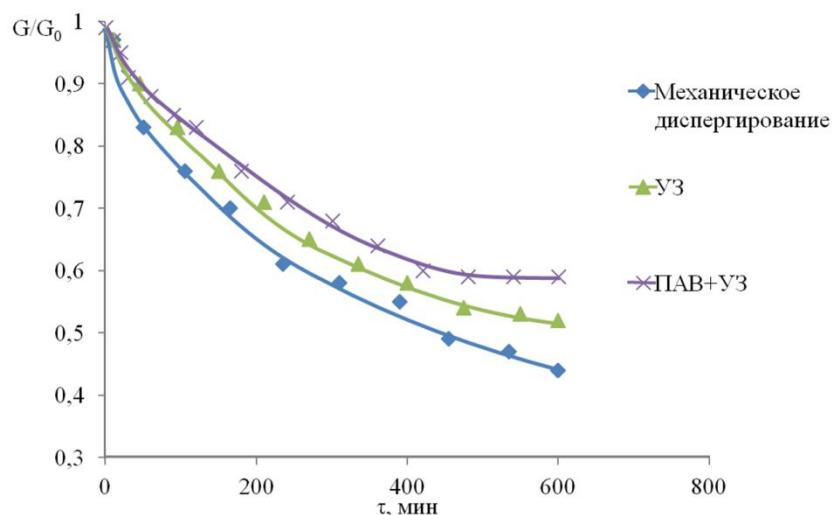


Рисунок 47 – Динамика изменения относительной производительности мембран от времени в зависимости от способа приготовления эмульсии с концентрацией масла 100 мг/л.

3.1.1.3 Влияние модификации мембраны на замасливание

Проведена оценка влияния адсорбции ПАВ – гидрофилизации мембраны – на эффективность мембранного разделения эмульсии. Динамика изменения удельной производительности от времени в эксперименте с модифицированной и исходной мембранами представлена на рисунке 48, и здесь влияние ПАВ заметно в первые 5 часов.

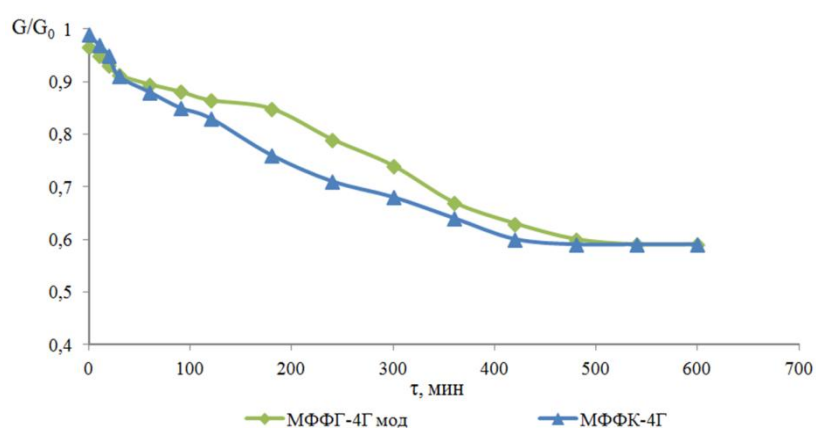


Рисунок 48 – Динамика зависимости относительной удельной производительности мембран от времени.

На рисунке 49 представлена зависимость задерживающей способности мембран от времени.

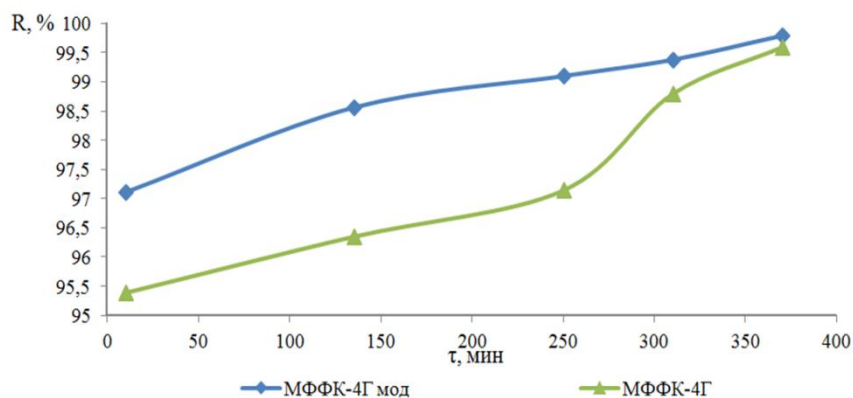


Рисунок 49 – Динамика зависимости задерживающей способности мембран от времени.

Видно, что адсорбция ПАВ – додецилсульфата натрия – на мембране положительно сказывается на разделении. Мы объясняем это повышением гидрофильности материала мембран, замасливание мембраны менее интенсивно, что сопровождается и некоторым ростом селективности по маслу. Однако слой в процессе эксплуатации «смывается» с поверхности и уже после 5 часов производительность приближается к производительности немодифицированной мембраны.

3.1.1.4 Влияние исходной концентрации масла на замасливание

Оценивалось влияние уровня концентрации масла в исходной эмульсии на степень замасливания. Был рассмотрен диапазон концентраций 50-200 мг/л. Результаты представлены на рисунке 50. Разделение проводилось в ячейке со скоростью вращения мешалки 50 об/мин.

Как и следовало ожидать, увеличение концентрации масла заметно влияет на оба параметра мембран. Связано это также и с условиями проведения эксперимента – полимерная мембрана и непроточная мембранная ячейка.

Динамика изменения задерживающей способности мембран от величины концентрации масла представлена на рисунке 51.

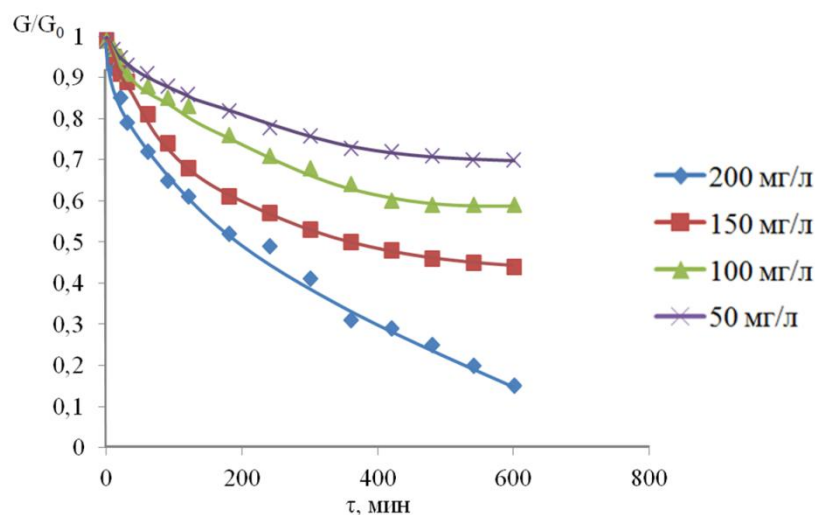


Рисунок 50 – Динамика изменения относительной удельной производительности мембран МФФК-4Г во времени при разделении эмульсий с различным содержанием масла.

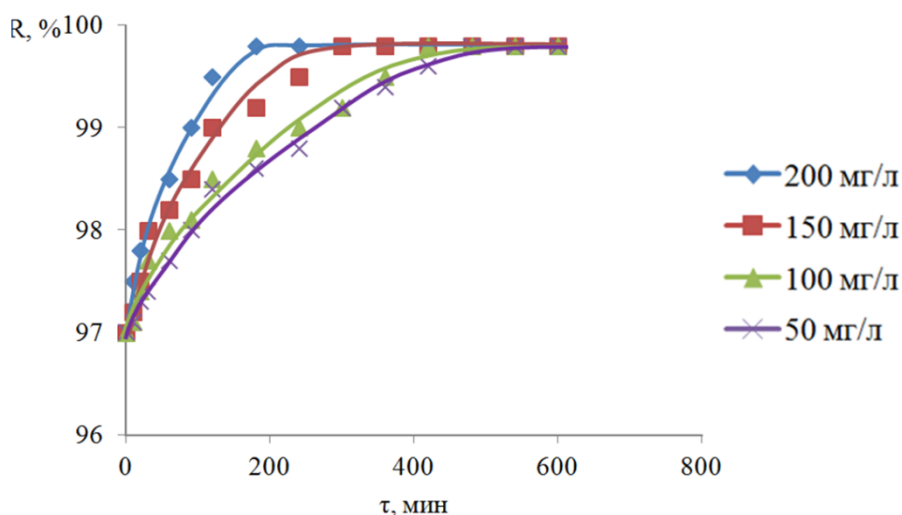


Рисунок 51 – Динамика изменения задерживающей способности мембран МФФК-4Г во времени при разделении эмульсий с различным содержанием масла.

3.1.2 Разделение эмульсии на керамических мембранах

Первая серия экспериментов проводилась для оценки влияния рабочего давления на удельную производительность керамических мембран (Рисунок 52) и эффективность очистки от масла (Рисунок 53). Эксперименты проводились при концентрации масла в исходном потоке $C_{исх} = 100$ мг/л. Температура 25 °С,

рабочее давление изменяли в диапазоне 1 ÷ 5 бар с шагом 0,5 бар (выбран стандартный интервал давлений для керамических одноканальных мембран).

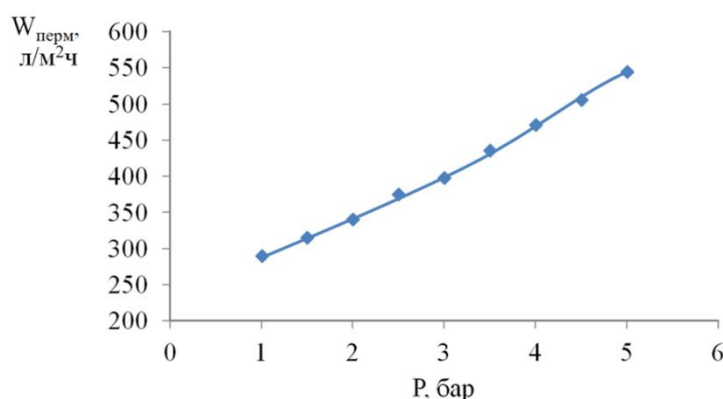


Рисунок 52 – Зависимость удельной производительности керамических мембран от рабочего давления при исходной концентрации $C_{исх} = 100$ мг/л и температуре 25°C.

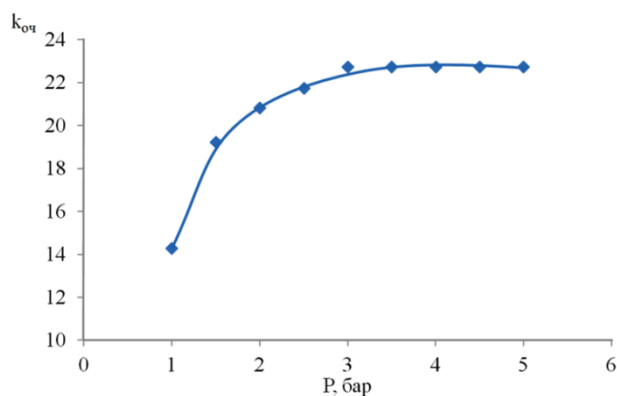


Рисунок 53 – Зависимость коэффициента очистки от рабочего давления.

Как видно из данных зависимостей, производительность керамических мембран практически линейно возрастает с увеличением рабочего давления, т.е. с увеличением движущей силы процесса. Коэффициент очистки сначала пропорционален давлению, а потом при давлении $P = 3$ бара выходит на некоторую постоянную величину. Для дальнейших экспериментов рабочее давление выбрано 3 бара.

Оценено влияние концентрации масла в эмульсии на динамику изменения относительной удельной производительности (Рисунок 54) и задерживающую

способность разделения (Рисунок 55). Эксперименты проводились по такой же методике, что и с полимерными мембранами. Начальная удельная производительность используемых образцов мембран лежала в интервале 430-450 л/м²ч. Линейная скорость потока $7 \cdot 10^{-1}$ м/с.

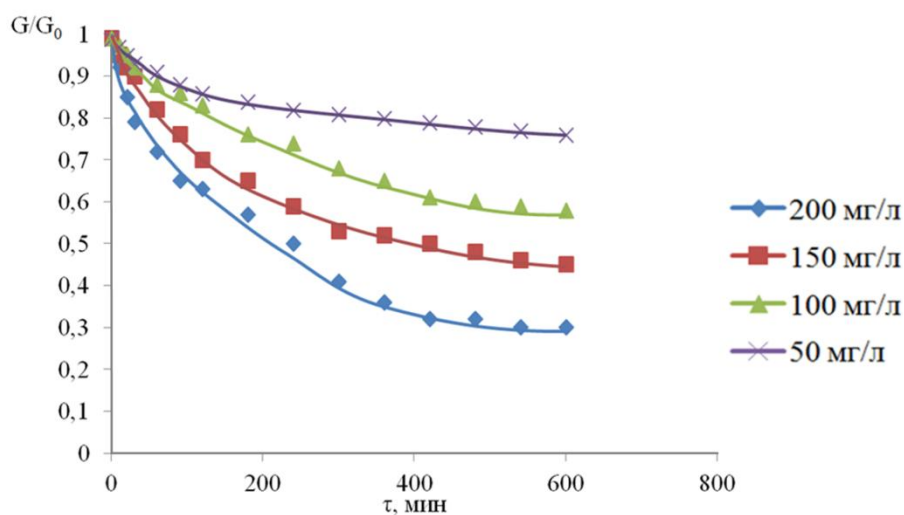


Рисунок 54 – Динамика изменения относительной удельной производительности мембран во времени при разделении эмульсий с различным содержанием масла.

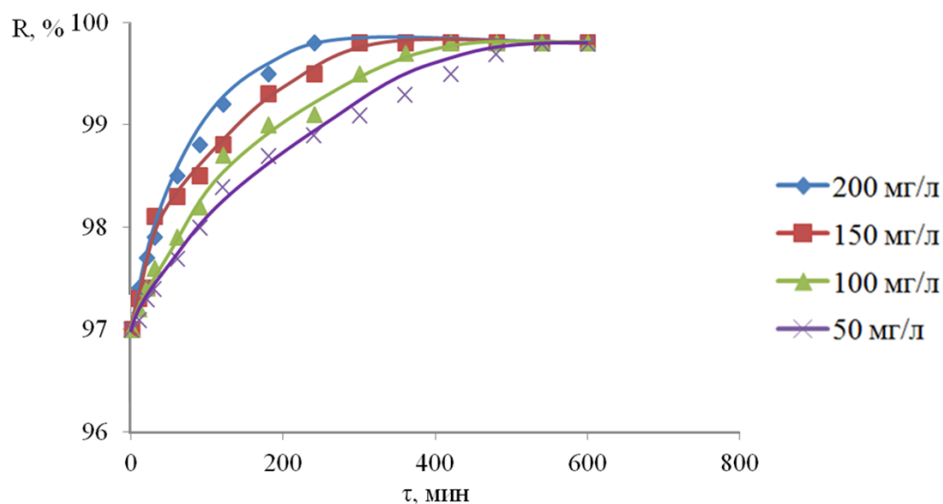


Рисунок 55 – Динамика изменения задерживающей способности мембран при разделении эмульсий с различным содержанием масла.

Сопоставляя полученные данные для полимерных и керамических мембран можно сделать заключение, что при разделении прямых эмульсий керамические мембраны характеризуются меньшими значениями производительности, а в остальном их поведение сопоставимо.

3.2. Исследование влияния коалесцентных загрузок на процесс разделения эмульсии

Следующая часть экспериментальной работы была посвящена изучению контактной коалесценции, подбору режима работы сконструированного стенда №3 для достижения максимальной степени очистки от эмульгированного масла. Первым этапом работы было определение рабочей величины расхода.

Контактная коалесценция происходит при контакте капель дисперсной фазы с материалом насадки, в приповерхностном слое которого существует двойной электрический слой. В зависимости от характера этого слоя, а также от размера и скорости движения капли, эффективность ее закрепления на материале будет различной. Увеличение размера капли будет способствовать ее удерживанию, повышение скорости движения капли, с одной стороны, помогает преодолеть сопротивление ДЭС и закрепиться на гидрофобных центрах материала, с другой стороны, повышает вероятность ее проскока через слой насадки за счет инерции и отрыва.

Капли малого размера имеют в объеме эмульсии практически идеальную форму сферы. При подходе к поверхности они мало деформируются и, соответственно, имеют малую площадь контакта, что затрудняет их взаимодействие с материалом. Удерживает каплю на поверхности насадки сила адгезии, которая зависит от химического сродства материала и дисперсной фазы. Но если уж капля закрепилась, то в дальнейшем процесс ее укрупнения на поверхности материала будет происходить за счет слияния с другими набегающими каплями эмульсии, усиленного деформацией самой капли, удерживаемой поверхностью. Это происходит в том числе и благодаря колебаниям растущей поверхности капли, которые создают импульсы, возникающие при разрывах прослойки воды в моменты слияния набегающих капель с растущим закрепленным объемом масла на поверхности материала.

Первая серия экспериментов была направлена на определение оптимального расхода эмульсии. Результаты экспериментов с эмульсией с концентрацией 100 мг/л при изменении расхода представлены на рисунке 56. С увеличением скорости прохождения эмульсии через аппарат наблюдается снижение коэффициента очистки, что объясняется инерционным проскоком, отрывом уже закрепленных на материале капель и уносом масла в фильтрат.

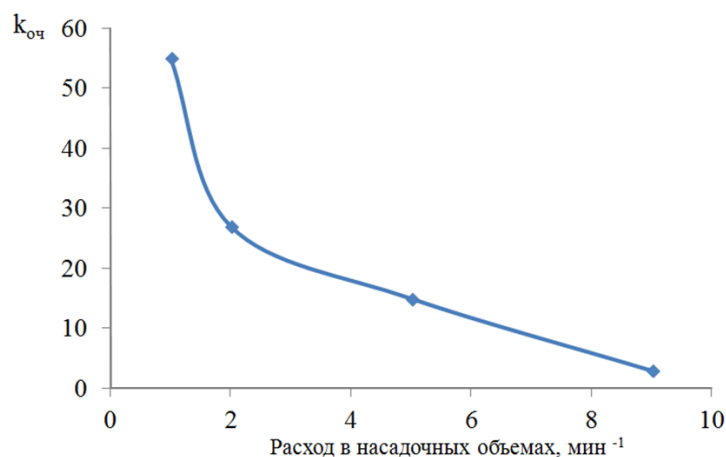


Рисунок 56 – Зависимость коэффициента очистки от расхода.

В области малых скоростей создаются условия для закрепления и укрупнения капель масла, реализуется процесс коалесцирующей фильтрации.

Если соотнести величину расхода эмульсии с объемом насадки, то определяется унифицированная величина расхода эмульсии для подобной конструкции фильтров с материалом коалесцирующей насадки, которая составляет 1 насадочный объем в час. Кроме того, как обнаружилось при более тщательном исследовании, коалесцирующий материал нуждается в некотором периоде работы до выхода на режим – через аппарат необходимо пропустить примерно 3 насадочных объема (Рисунок 57).

Таким образом, формируется гипотеза о механизме работы контактной коалесценции на волокнистом материале: для выхода фильтра на максимальную очистку необходимо время, когда в рабочем режиме на материале формируются

центры коалесценции в результате адгезионного взаимодействия материала насадки с каплями масла.

В дальнейшем коалесценция протекает между этими активными центрами на материале и набегающими каплями из объема, и это благодаря волокнистой структуре материала происходит во всем в объеме насадки.

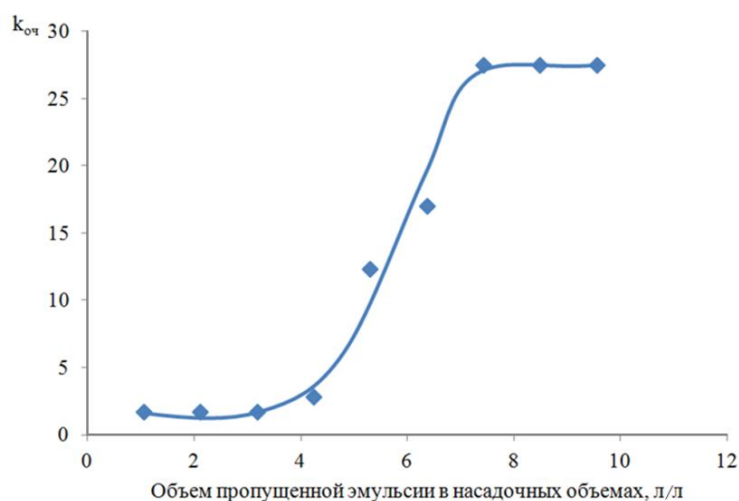


Рисунок 57 – Зависимость коэффициента очистки коалесцирующего материала от объема пропущенной эмульсии в насадочных объемах.

Для оценки эффективности различных коалесцирующих материалов были проведены следующие эксперименты по разделению прямых эмульсий стабилизированных ПАВ с концентрацией 200 мг/л (Рисунок 58):

1. в пустом аппарате (без насадки);
2. при прохождении эмульсии через гранулированное вспененное стекло;
3. при прохождении эмульсии последовательно через гранулированное вспененное стекло и волокнистую насадку;
4. при прохождении эмульсии через гранулированное вспененное стекло, волокнистую насадку и базальтовое волокно.

Эксперименты показали, что различное комбинирование коалесцирующих материалов не дает кардинального улучшения очистки. Наиболее эффективным материалом является волокнистая насадка.

Помимо оценки остаточной концентрации масла в пермеате проводились микроскопические исследования для определения размера капель остаточного масла. На рисунке 59 представлены микрофотографии фильтратов после разделения только на вспененном стекле, после прохождения эмульсии слоя вспененного стекла и волокнистой насадки, после прохождения слоя вспененного стекла, волокнистой насадки и слоя базальтового волокна.

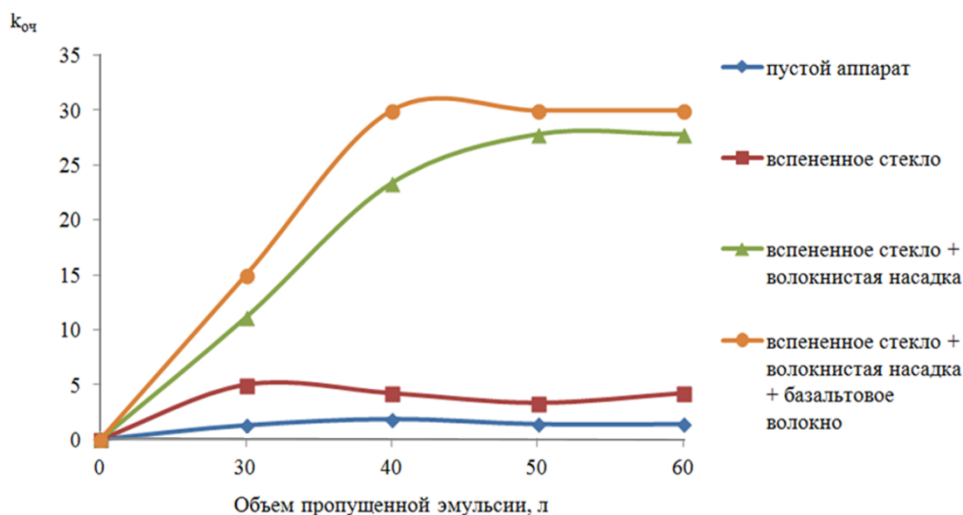


Рисунок 58 – Динамика зависимости коэффициента очистки от объема пропущенной эмульсии.

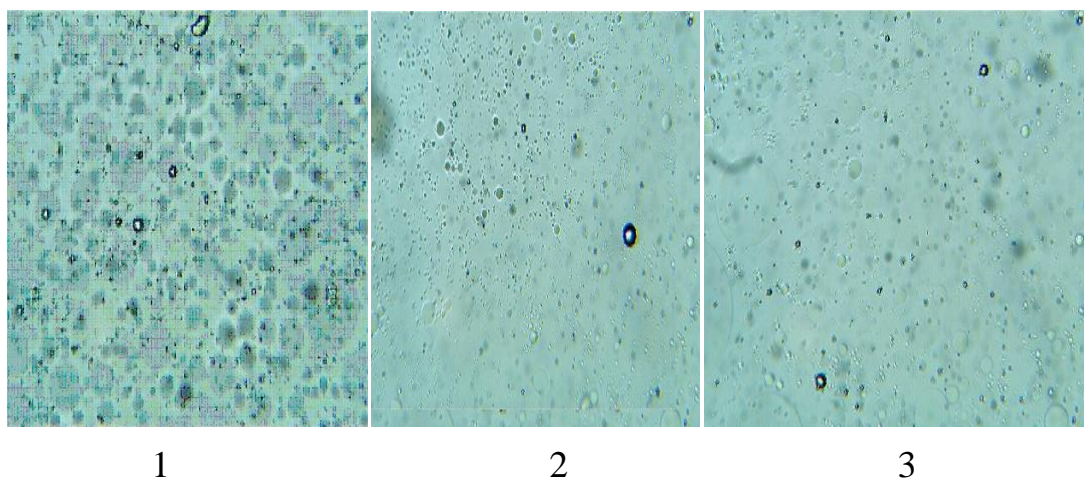


Рисунок 59 – Микрофотографии очищенной воды: 1 – фильтр после разделения на вспененном стекле, 2 – фильтр после разделения на вспененном стекле и волокнистой насадке, 3 – фильтр после разделения на вспененном стекле, волокнистой насадке и слое базальтового волокна.

Микрофотографии подтверждают ранее сделанный вывод о преимущественной очистке воды от масла на волокнистой насадке.

На рисунке 60 представлены результаты статистической обработки микрофотографий в виде кривых дисперсного распределения капель масла в фильтрате и в исходной воде. Сравнивая две кривые распределения можно заключить, что в фильтрате остались капли с размером 10-20 мкм, соответствует аналитическими выкладкам из модифицированной математической модели контактной коалесценции, в частности влиянию толщины слоя коалесцирующей насадки на разделение эмульсии.

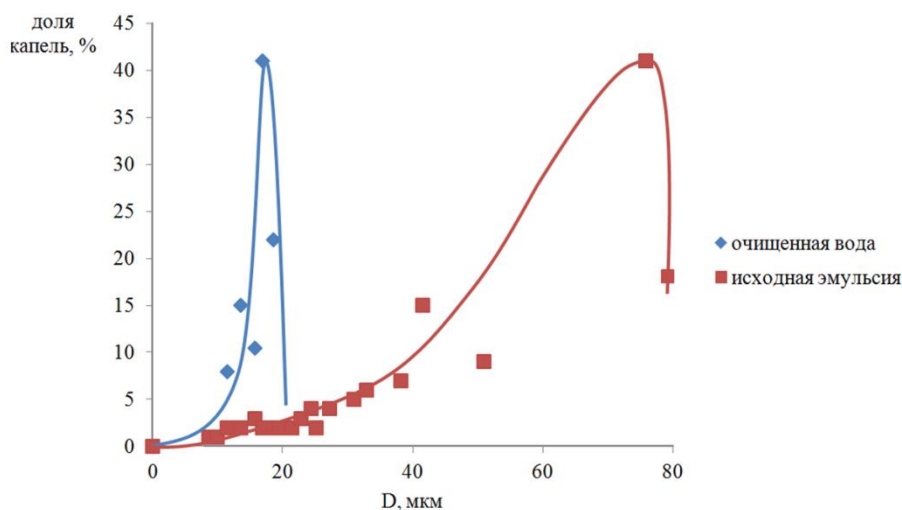


Рисунок 60 – Зависимость доли капель масла от размера при разделении на коалесцирующей насадке эмульсии 200 мг/л.

Поскольку прочие исследуемые коалесцирующие материалы, кроме гофрированного волокнистого полимерного материала, мало влияют на качество очистки, дальнейшие эксперименты велись только с волокнистой насадкой.

Длительные испытания аппарата для проверки саморегенерации насадки показали следующие результаты: спустя 70 часов эксплуатации аппарата при разделении эмульсии качество очистки оставалось после выхода аппарата на постоянную величину неизменным ($k_{оч} = 27$), производительность аппарата во времени не снижалась.

Роста гидравлического сопротивления насадки и проскока масла в фильтрат, что могло бы свидетельствовать о накоплении масла в насадке, не наблюдалось. Через кран В4 (рисунок 41) масло периодически сливалось в приемную емкость. Масло визуально не было обводнено, диспергированной воды не наблюдалось. Можно предположить, что насадка успешно саморегенерировалась.

3.3 Исследование процесса разделения эмульсии на коалесцентно-мембранной установке

Эксперименты проводились на модифицированном стенде №2 при концентрации масла в исходном потоке $C_{исх} = 100$ мг/л. Температура 25°C , рабочее давление 3 бара.

Первоначально проводились эксперименты по определению оптимальной производительности проводились только на коалесцирующей насадке в аппарате данной конструкции (рисунок 42). Производительность изменяли в диапазоне $30 \div 70$ л/ч с шагом 5 л/ч, данные представлены на рисунке 61.

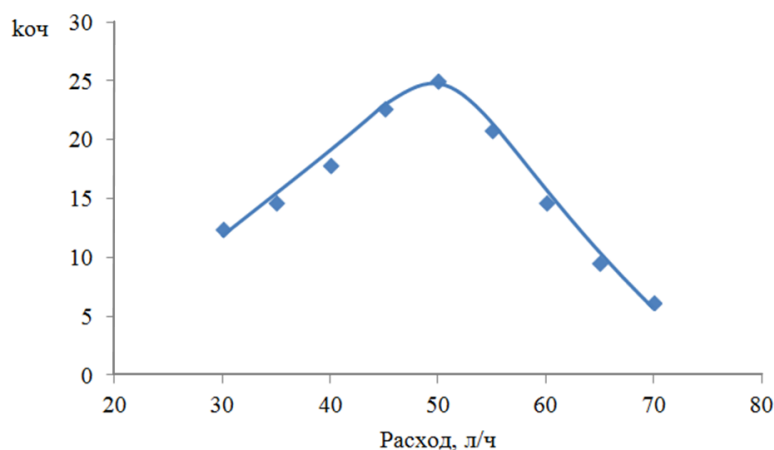


Рисунок 61 – Зависимость коэффициента очистки от производительности при исходной концентрации $C_{исх} = 100$ мг/л, температуре 25°C и давлении 3 бара.

Как видно из рисунка 61, с ростом производительности приблизительно до 50 л/ч наблюдается улучшение очистки, т.е. снижение концентрации масла в пермеате. При увеличении производительности более 50 л/ч наблюдается

заметное снижение уровня очистки, что связано с отрывом адсорбированных капель масла от волокон насадки и выносом их вместе с потоком.

По данным рисунка 61 была оптимизирована производительность нашего конкретного аппарата в районе 50 л/ч. Для проведения дальнейших экспериментов выбрана производительность 52 л/ч. При выбранной оптимальной производительности линейная скорость жидкости в слое насадки составляет 0,82 мм/с.

На рисунке 62 представлена динамика изменения коэффициента очистки при различном заполнении аппарата (только коалесцирующая насадка, только мембранные элементы и совмещенный процесс).

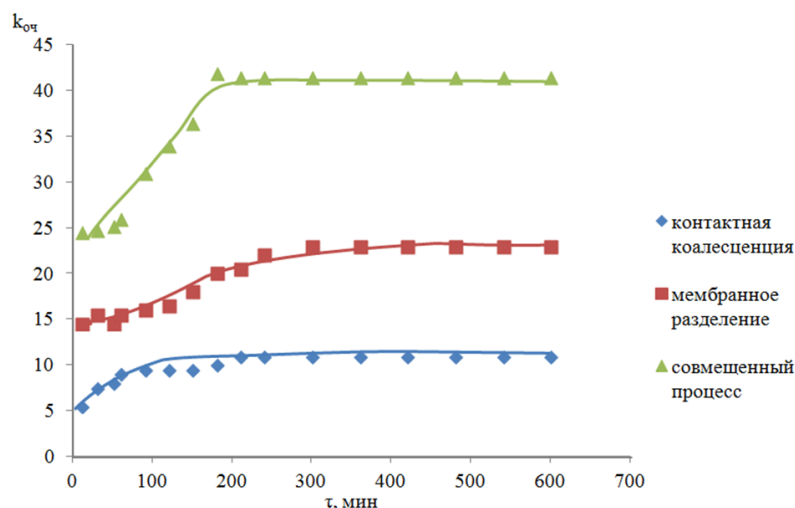


Рисунок 62 – Динамика зависимости коэффициента очистки во времени в различных схемах обработки эмульсии.

Наилучшая степень очистки достигается при комбинации коалесцирующего материала и мембранного метода, т.е. в очищенной воде достигается наименьшая концентрация масла в пермеате. По данным рисунка 62 можно утверждать о синергетическом влиянии процессов, что выражается в коэффициенте очистки совмещенного процесса большем, чем просто суммарный коэффициент очистки контактной коалесценции и мембранного разделения. Предположительно реализуется механизм, представленный на рисунке 43, т.е. при наличии в примембранном слое коалесцирующей насадки набегающие капли не

сорбируются на мембране, а коалесцируют в насадке и по ней выводятся из зоны разделения.

Но главный вопрос – ресурс работы мембран. На рисунке 63 представлены динамики изменения относительной удельной производительности мембран в сконструированном аппарате без и при наличии коалесцирующей насадки. Исследуемый ресурс работы установки без промывок – 10 часов.

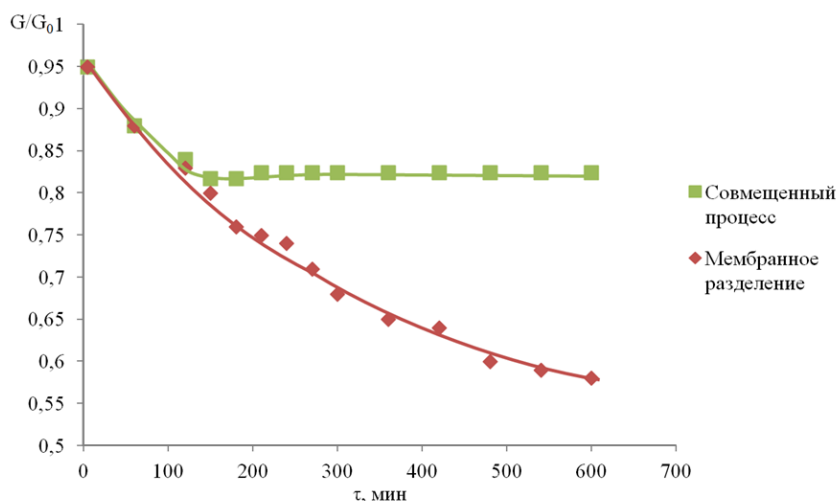


Рисунок 63 – Динамика зависимости относительной удельной производительности мембран во времени без и при наличии коалесцирующей насадки.

Как видно из рисунка 63, контактная коалесценция оказывает существенный вклад в минимизацию замасливания мембран. В случае совмещенного процесса разделения падении производительности не превышает 18 % от начальной величины.

3.4 Оценка влияния контактной коалесценции на механизма замасливания мембран

Как отмечалось ранее, замасливание мембран в общем случае описывается уравнением (2). Общие уравнения в зависимости от доминирующего при замасливании механизма представлены в таблице 17.

Линейные формы уравнений представляют собой зависимости скорости потока пермеата от времени разделения и объема пермеата, Q_0 – начальная скорость пермеата в момент $t=0$, J_0 – величина начального потока в момент времени $t=0$.

Модель Хермиа применима для описания механизма замасливания только при следующих допущениях:

1. Разделение протекает при постоянной величине рабочего давления.
2. Поток разделяемой эмульсии подходит к поверхности мембраны по нормали.
3. Капли дисперсной фазы считаются сферами.
4. Мембрана имеет абсолютную селективность по дисперсной фазе.

Таблица 17. Механизмы замасливания мембран при разделении эмульсий [55].

№	Закон	K	n	Дифференциальная форма уравнения	Линейная форма уравнения
1.	Полная блокировка	K_b	2	$\frac{d^2t}{dV^2} = K_b \left(\frac{dt}{dV}\right)^2$	$Q = Q_0 - K_b V$
					$\ln J = \ln J_0 - K_b t$
2.	Частичная блокировка	K_i	1	$\frac{d^2t}{dV^2} = K_i \left(\frac{dt}{dV}\right)^1$	$\frac{1}{Q} = K_i t + \frac{1}{Q_0}$
					$\frac{1}{J} = K_i t + \frac{1}{J_0}$
3.	Блокировка пор	K_s	$3/2$	$\frac{d^2t}{dV^2} = K'_s \left(\frac{dt}{dV}\right)^{3/2}$	$\sqrt{Q} = \sqrt{Q_0} - (K_s \sqrt{Q_0} V / 2)$
					$\frac{1}{\sqrt{J}} = \frac{1}{\sqrt{J_0}} - (K_s t)$
4.	Формирование слоя	K_c	0	$\frac{d^2t}{dV^2} = K_c$	$\frac{1}{J^2} = K_c t + \frac{1}{J_0^2}$

Рассматривая реальную ситуацию разделения эмульсий на мембранах, можно предположить, что первоначально возможен механизм замасливания 1-3 (см. Таблицу 17), но при достаточном содержании масла в разделяемой эмульсии и длительности процесса, весьма высока вероятность перехода в 4 механизм.

Для определения механизма замасливания были построены графики зависимостей $\ln J=f(t)$, $1/J=f(t)$, $1/\sqrt{J}=f(t)$, и $1/J^2=f(t)$ при разделении на полимерных мембранах МФФК-4Г (Рисунок 64), на керамических мембранах КФЭ-1 (Рисунок 65) и при совмещенном коалесцентно-мембранном процессе (Рисунок 66). Для определения доминирующего механизма применялся регрессионный анализ и были определены коэффициенты доверительной аппроксимации (коэффициент детерминации) R^2 .

Из анализа графиков и коэффициентов доверительной аппроксимации, очевидно, что при разделении эмульсии на полимерной мембране МФФК-4Г доминирует 4 механизм замасливания – формирование слоя масла.

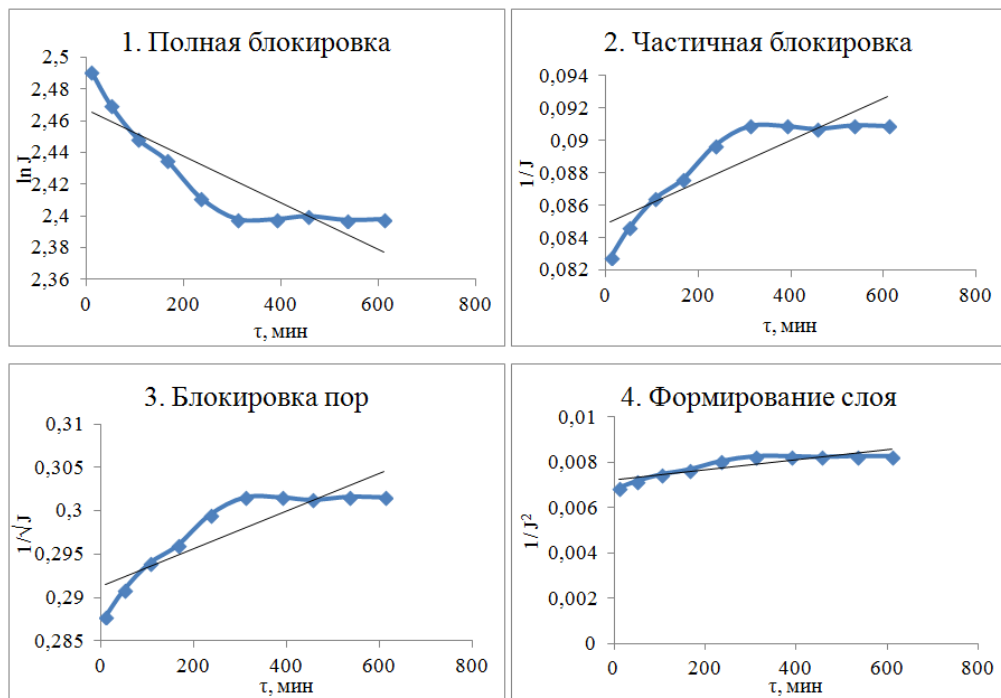


Рисунок 64 – Зависимости $\ln J=f(t)$, $1/J=f(t)$, $1/\sqrt{J}=f(t)$, и $1/J^2=f(t)$ для разделения прямой эмульсии на полимерной мембране МФФК-4Г.

Величины коэффициентов доверительной аппроксимации в случае разделения на полимерных мембранах МФФК-4Г равны 0,7712, 0,7763, 0,7738 и 0,7813 для полной блокировки, частичной блокировки, блокировки пор мембраны и формирования слоя, соответственно.

В случае керамических мембран, механизм замасливания отличается.

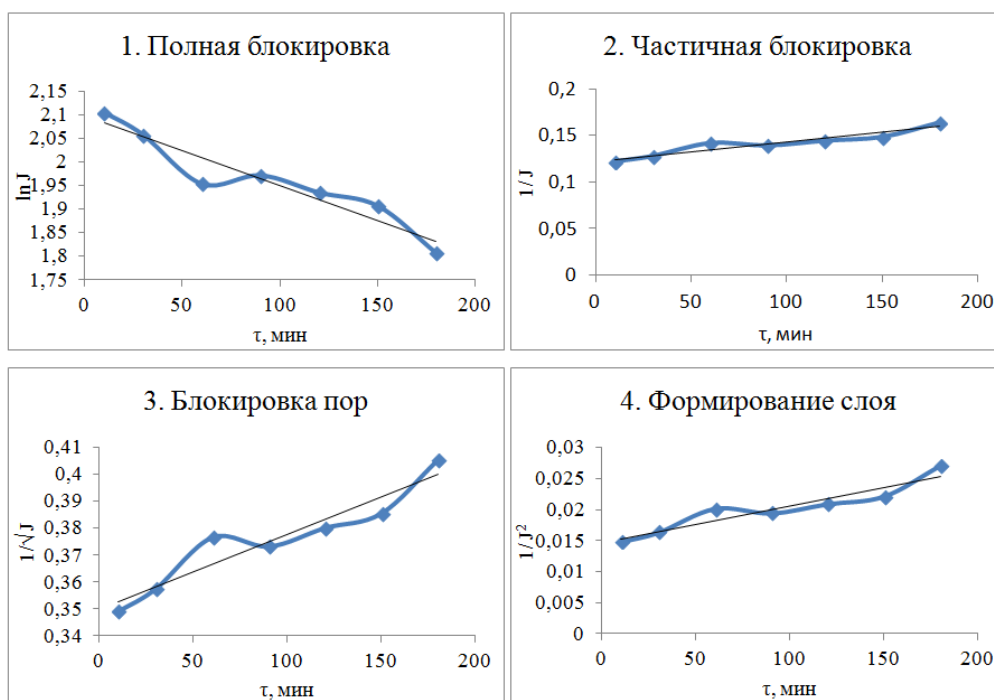


Рисунок 65 – Зависимости $\ln J=f(t)$, $1/J=f(t)$, $1/\sqrt{J}=f(t)$, и $1/J^2=f(t)$ для разделения прямой эмульсии на керамической мембране КФЭ-1.

Величины R^2 в случае разделения на керамических мембранах КФЭ-1 равны 0,9056, 0,9033, 0,9052 и 0,8955 для полной блокировки, частичной блокировки, блокировки пор мембраны и формирования слоя, соответственно. Таким образом, в случае разделения на керамических мембранах замасливание протекает по механизму полной блокировки.

В случае совмещенного коалесцентно-мембранного процесса разделения эмульсий замасливание протекает по механизму частичной блокировки пор.

Величины коэффициентов доверительной аппроксимации при разделении совмещенным методом равны 0,7575, 0,7703, 0,7640 и 0,7822 для полной блокировки, частичной блокировки, блокировки пор мембраны и формирования слоя, соответственно. В случае совмещенного процесса замасливание протекает по механизму формирования слоя, аналогично ситуации с полимерными мембранами.

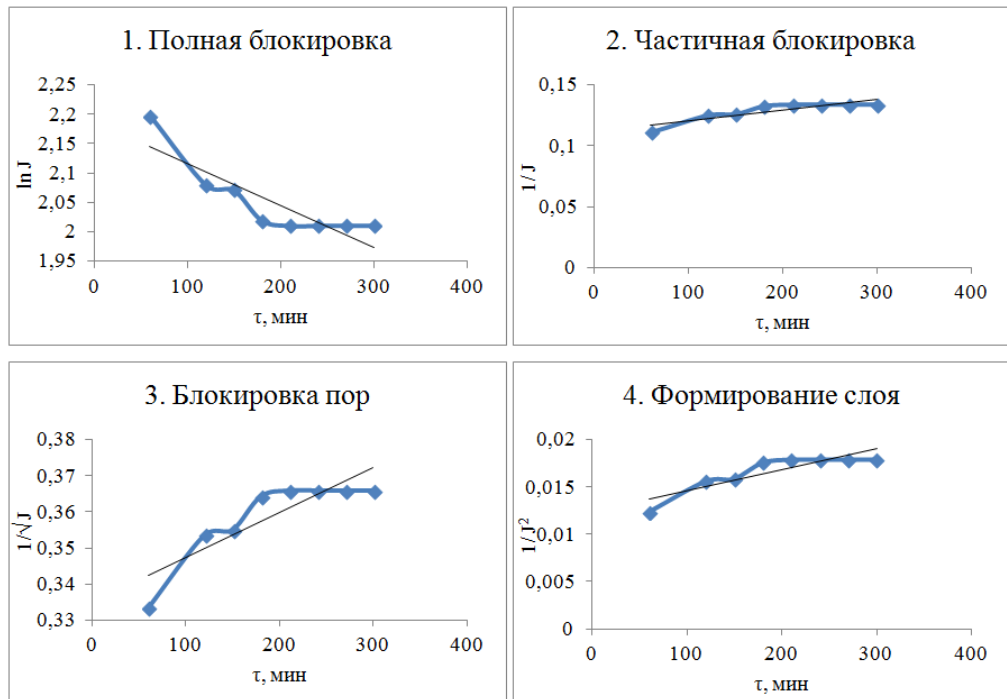


Рисунок 66 – Зависимости $\ln J=f(t)$, $1/J=f(t)$, $1/\sqrt{J}=f(t)$, и $1/J^2=f(t)$ для разделения прямой эмульсии совмещенным методом.

Согласно выражениям, представленным в таблице 17, были определены величины констант разделения по модели Хермиа, полученные данные сведены в таблицу 18.

Таблица 18. Константы разделения по модели Хермиа.

Процесс разделение	Величины констант			
	полная блокировка, K_b	частичная блокировка, K_t	блокировка пор, K_s	формирование слоя, K_c
На полимерной мембране МФФК-4Г	0,00141	0,000114	0,00020	0,0000185
На керамической мембране КФЭ-1	0,01383	0,001457	0,00223	0,000320
Совмещенным методом	0,00319	0,000316	0,00050	0,000064

Чем больше величины констант, тем больше мембрана оказывает сопротивление потоку разделяемой эмульсии из-за замасливания. Сравнение величин констант разделения на керамических мембранах и в случае гибридного метода демонстрирует положительное влияние контактной коалесценции – существенно снижается замасливание мембран.

3.5 Апробация разработанного технологического решения

Сконструированный гибридный аппарат коалесцентно-мембранного разделения был включен в состав установки очистки жидких радиоактивных отходов от органических соединений, блок-схема установки представлена на рисунке 67.

Установка испытывалась на предприятии ФГУП «Радон» на кубовых остатках с концентрацией эмульгированных нефтепродуктов 100 мг/л. Пилотные испытания проводили при давлении 3 бара, производительность аппарата – 420 л/м²ч. Эффективность очистки составила 70-90% в зависимости от условий проведения процесса разделения. Микроскопический анализ фильтрата показал отсутствие эмульгированной масляной фазы, т.е. остаточная органика представлена только растворенными компонентами. Сконструированный аппарат успешно прошел ресурсные испытания – снижение производительности произошло на 8% в течение первых 3 часов работы, после чего аппарат устойчиво функционировал 400 часов.

Результаты пилотных испытаний признаны успешными (акт от ФГУП «Радон» представлен в Приложении).

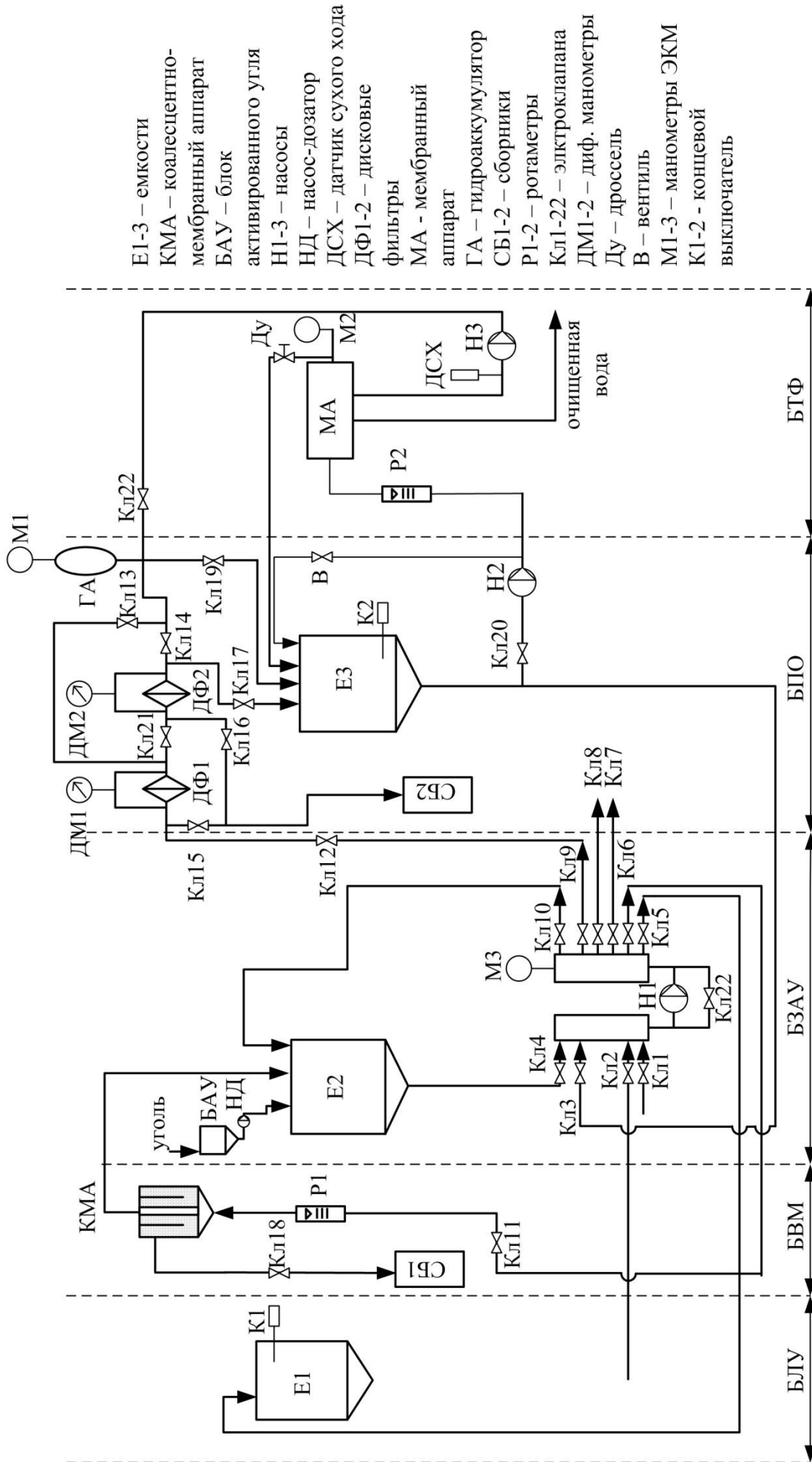


Рисунок 67 – Блок-схема установки очистки жидких радиоактивных отходов от органических веществ:
 БЛУ – блок приема и усреднения; БВМ – блок выведения масла; БЗАУ – блок загрузки активированного угля;
 БПО – блок первичного осветления; БТЫ – блок тонкой фильтрации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам выполнения диссертационных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Разработана новая концепция физико-химического механизма «замасливания» мембран, включающая проникновение капель прямой эмульсий через неселективные поры мембраны и контактную коалесценцию капель внутри пористой структуры мембраны.
2. Используя модифицированную автором модель контактной коалесценции, были получены аналитические зависимости эффективности коалесценции от параметров коалесцирующего материала – величины свободного объема, толщины слоя, характеристического размера.
3. Предложена технология коалесцентно-мембранного разделения эмульсий, позволяющая практически исключить явления «замасливания» мембран за счет конкурентной контактной коалесценции в примембранном слое.
4. Разработана конструкция коалесцентно-мембранного аппарата для разделения эмульсий, выбран оптимальный волокнистый коалесцирующий материал, продемонстрирована работоспособность аппарата в непрерывном режиме эксплуатации.
5. Разработанная технология коалесцентно-мембранного разделения эмульсий использована в пилотной установке по очистке жидких радиоактивных отходов от органических загрязнений, успешные испытания которой проведены на базе ФГУП «Радон».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гетманцев С. В., Нечаев И. А., Гандурина Л. В. Очистка производственных сточных вод коагулянтами и флокулянтами. М.: АВС, 2008. 272 с.
2. Седлухо Ю. П. Теоретические и технологические основы очистки нефтесодержащих сточных вод методом коалесценции: дис. ...д.т.н. Мн., 2002. 232 с.
3. Седлухо Ю. П. Механизм разделения эмульсии типа "масло в воде" методом контактной коалесценции // Вода и экология: проблемы и решения. 2001. № 1 (6). С. 24-33.
4. Рулев Н. Н., Седлухо Ю. П. Коллоидно-гидродинамическая теория разделения фаз масляно-водяных эмульсий коалесцирующими фильтрами // Химия и технология воды. 1990. Т. 12. № 9. С. 794-798.
5. Седлухо Ю. П., Гусаковский В. Б., Иванов В. Г. и др. Круглый стол. Заседание первое. Тема: "Коалесценция: явление и методы реализации в технологии очистки сточных вод" // Вода и экология: проблемы решения. 2002. № 1. С. 57-68.
6. Lee S. B., Aurelle Y., Roques H. Concentration polarization, membrane fouling and cleaning in ultrafiltration of soluble oil // Membrane Science. 1984. № 19. P. 23-38.
7. Lipp P. A. , Lee C. H., Fane A. G., Fell C. J. D. Fundamental study of the ultrafiltration of oil-water emulsions // Journal of membrane science. 1988 № 36. P. 161-177.
8. Королева М. Ю., Юртов Е. В. Нанозэмульсии: свойства, методы получения и перспективные области применения // Успехи химии, 2012, Т. 81, №1, с. 21-43.
9. Шерман Ф. Эмульсии / пер. с англ. под ред. докт. техн. наук А. А. Абрамзона. / Л.: Химия, 1972. 448 с.

10. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: Учебник для вузов. М.: Альянс, 2004. 464 с.
11. Сумм Б. Д. Основы коллоидной химии М.: "Академия", 2006. 240 с.
12. Chakravarti M. N., Ghosh S., Dhar N. R. Determination of a Charge on a Colloid and the Mechanism of its Coagulation // J. Phys. Chem. 1930. № 34 (2), P. 326-334.
13. Marinova K. G., Alargova R. G., Denkov N. D., Velev O. D., Petsev D. N., Ivanov I. B., Borwankar R. P. Charging of oil-water interfaces due to spontaneous adsorption of hydroxyl ions // Langmuir. 1996. V. 12. P. 2045-2051.
14. Beattie J. K. and Djerdjev A. M. The Pristine Oil/Water Interface: Surfactant Free Hydroxide-Charged Emulsions // Angewandte Chemie International English Edition. 2004. № 43(27). P. 3568-3571.
15. Vácha R., Rick S.W., Jungwirth P., de Beer A. G. F., de Aguiar H. B., Samson J.-S., and Roke S. The Orientation and Charge of Water at the Hydrophobic Oil Droplet–Water Interface // J. Am. Chem. Soc. 2011, № 133 (26), P. 10204-10210.
16. Vácha R., Marsalek O., Willard A. P., Bonthuis D. J., Netz R. R., and Jungwirth P. Charge transfer between water molecules as the possible origin of the observed charging at the surface of pure water // J. Phys. Chem. Lett. 2012. №3 (1). P. 107-111.
17. Анапольский В. Н., Олиферук С. В., Романенко А. П. Актуальные проблемы очистки нефтесодержащих сточных вод // Сантехника Отопление Кондиционирование. 2011. №1. С. 28-31.
18. Роев Г. А., Юфин В. А. Очистка сточных вод и вторичное использование нефтепродуктов. М.: Недра, 1987. 224 с.
19. Карелин Я. А., Попова И. А., Евсеева Л. А. и др. Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов. М.: Стройиздат, 1982. 184с.
20. Губкин И. М. Учение о нефти // 2-е изд., перераб. и доп. – Москва - Ленинград, ОНТИ НКТП Главная редакция горно-топливной и геолого-разведочной литературы, 1937. 459 с.

21. Левченко Д. Н., Бергштейн Н. В., Худякова А. Д., Николаева Н. М. Эмульсии нефти с водой и методы их разрушения. М.: Химия, 1967. 200 с.
22. Глазкова Е. А. Извлечение нефтепродуктов из водных сред многослойными фильтрами: Дис. ... канд. техн. наук. Томск, 2005. 112 с
23. Веприкова Е. В., Терещенко Е. А., Чесноков Н. В., Щипко М. Л., Кузнецов Б. Н. Особенности очистки воды от нефтепродуктов с использованием нефтяных сорбентов, фильтрующих материалов и активных углей // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2010. №3. P. 285-304.
24. Алыков Н. М., Менкеев О. А., Никитина Ю. Е. и др. Современные методы очистки воды от загрязнения нефтепродуктами по результатам патентного поиска // Естественные науки. 2009. № 4. С. 140-149.
25. Райзер Ю. С., Назаров М. В., Зенцов В. Н. Очистка нефтесодержащих сточных вод с применением электрофлотации // Башкирский химический журнал. 2010. Т.17. №2. С.142-146.
26. Каменщиков Ф. А., Богомольный Е. И. Нефтяные сорбенты. М.: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2005. 268 с.
27. Решняк В. И., Курников А. С., Решняк К. В. Исследование особенностей процесса окисления в дисперсной системе «вода – эмульгированные нефтепродукты» // Журнал университета водных коммуникаций. Экология и охрана окружающей среды. 2010. № 3. С. 171-177.
28. Goldsmith R.L., Roberts D. A., Burre D. L. Ultrafiltration of Soluble Oil // Wastes Journal Water Pollution Control Federation. 1974. V. 46, №. 9, P. 2183-2192.
29. Minard J., Neri J., Stana R. Use of Reverse Osmosis for Concentrating Waste Cutting Oils // AIChE Symp. Ser. 1974. №70 (144). P. 157-162.
30. Dhawan G. K. Treatment and Recovery of Emulsified Oil by Ultrafiltration: 25th (Silver Anniversary) Ontario Industrial Waste Conference, Toronto, Ontario, 1978. P. 276-291.
31. Dhawan G. K. Emulsified Oily Water Treatment by Ultrafiltration: Chapter in Waste Treatment and Utilization; Theory and Practice of Waste

Management, edited by M. Moo-Young and G. Farquhar, Pergamon Press of Oxford, England. 1979. P. 1-55.

32. Дубяга В. П., Поворов А. А. Мембранные технологии для охраны окружающей среды и водоподготовки // Серия Критические технологии. Мембраны. 2001. № 13. С. 3-17.

33. Chakrabarty B., Ghoshal A. K., Purkait M. K. Ultrafiltration of stable oil-in-water emulsion by polysulfone membrane // Journal of Membrane Science. 2008. №325. P. 427-437.

34. Kocherginsky N. M., Tan C. L., Lu W. F. Demulsification of water-in-oil emulsions via filtration through a hydrophilic polymer membrane // Journal of Membrane Science. 2003. №220. P.117-128.

35. Deng S., Sourirajan S., Chan K., Farnand B., Okada T., Matsuura T. Dehydration of oil-water emulsion by pervaporation using porous hydrophilic membranes // Journal of Colloid and Interface Science. 1991.V. 141. №1. P.218-225.

36. Gryta M., Karakulski K. The application of membrane distillation for the concentration of oil-water emulsions // Desalination. 1999. V. 121. № 1. P. 23-29.

37. Mohammadi T., Kazemimoghadam M., Saadabadi M. Modeling of membrane fouling and flux decline in reverse osmosis during separation of oil in water emulsions // Desalination. 2003. V. 157. №3. P. 369-375.

38. Rahimpour A., Rajaeian B., Hosienzadeh A., Madaeni S. S., Ghoreishi F. Treatment of oily wastewater produced by washing of gasoline reserving tanks using self-made and commercial nanofiltration membranes //Desalination. 2011. V.265. № 1-3. P.190-198.

39. Ducom G., Matamoros H., Cabassud C. Air sparking for flux enhancement in nanofiltration membranes: application to O/W stabilized and non-stabilized emulsions //Journal of Membrane Science. 2002. V. 204, №1-2. P. 221-236.

40. Darvishzadeh T., Priezjev N. V. Effects of crossflow velocity and transmembrane pressure on microfiltration of oil-in-water emulsions // Journal of Membrane Science. 2012. V.423-424. P.468-476.

41. Wanga Y., Chena X., Zhangb J., Yinb J., Wangd H. Investigation of microfiltration for treatment of emulsified oily wastewater from the processing of petroleum products // *Desalination*. 2009. V.249. №3. P.1223-1227.
42. Mohammadi T., Pak A., Karbassian M., Golshan M. Effect of operating conditions on microfiltration of an oil-water emulsion by a kaolin membrane // *Desalination*. 2004. V.168. P. 201-205.
43. Emani S., Uppaluri R., Purkait M. K. Cross flow microfiltration of oil-water emulsions using kaolin based low cost ceramic membranes // *Desalination*. 2014. V.341. P.61-71.
44. Abadia S. R. H., Sebzaria M. R., Hematib M., Rekabdarb F., Mohammadi T. Ceramic membrane performance in microfiltration of oily wastewater // *Desalination*. 2011. V. 265. № 1-3. P. 222-228.
45. Vasanth D., Pugazhenthii G., Uppaluri R. Cross-flow microfiltration of oil-in-water emulsions using low cost ceramic membranes // *Desalination*. 2013. V. 320. P. 86-95.
46. Bhattacharyya D., Jumawan A. B., Grieves R. B., Harris L. R. Ultrafiltration Characteristics of Oil-Detergent-Water Systems: Membrane Fouling Mechanisms // *Separation Science and Technology*. 1979. №14. P. 529-549.
47. Lin S. H., Lan W. J. Treatment of waste oil/water emulsion by ultrafiltration and ion exchange // *Water Research*. 1998. V. 32. №9. P. 2680-2688.
48. Masciola D. A., Viadero Jr. R. C., Reed B. E. Tubular ultrafiltration flux prediction for oil-in-water emulsions: analysis of series resistances // *Journal of Membrane Science*. 2001. V. 184. № 2. P. 197-208.
49. Hilal N., Busca G., Hankins N., Mohammad A. W. The use of ultrafiltration and nanofiltration membranes in the treatment of metal-working fluids // *Desalination*. 2004. V. 167. P. 227-238
50. Lobo A., Cambiella A., Benito J. M., Pazos C., Coca J. Ultrafiltration of oil-in-water emulsions with ceramic membranes: Influence of pH and crossflow velocity // *Journal of Membrane Science*. 2006. V. 278. P. 328-334.

51. Belkacem M., Bahlouli M., Mraoui A., Bensadok K. Treatment of oil-water emulsion by ultrafiltration: A numerical approach // *Desalination*. 2007. V. 206. № 1-3. P. 433-439.
52. Falahati H. Tremblay A. Y. Flux dependent oil permeation in the ultrafiltration of highly concentrated and unstable oil-in-water emulsions// *Journal of Membrane Science*. 2011. V. 371. №1-2. P. 239-247.
53. Hermia J. Blocking filtration. Application to non-newtonian fluids // *Mathematical Models and Design Methods in Solid-Liquid Separation NATO ASI Series*. 1985. V.88. P. 83-89.
54. Ohyaa H., Kimb J. J., Chinena A., Aiharaa M., Semenovaa S. I., Negishia Y., Moric O., Yasuda M. Effects of pore size on separation mechanisms of microfiltration of oily water, using porous glass tubular membrane // *Journal of Membrane Science*. 1998. №145. P.1-14.
55. Arnot T. C., Field R. W., Koltuniewicz A. B. Cross-flow and dead-end microfiltration of oily-water emulsions: Part II. Mechanisms and modeling of flux decline // *Journal of Membrane Science*. 2000. №169. P.1-15.
56. Wang F., Tarabara V. V. Pore blocking mechanisms during early stages of membrane fouling by colloids // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2008. № 328. P. 464-469.
57. Hong A. G. Burford F. R. Factors affecting membrane coalescence of stable oil-in-water emulsions // *Journal of Membrane Science*. 2003. № 222. P. 19-39.
58. Hoffmann S., Nitsch W. Membrane Coalescence for Phase Separation of Oil-in-Water Emulsions Stabilized by Surfactants and Dispersed into Smallest Droplets // *Chemical Engineering & Technology*. 2001. V. 24. № 1. P. 22-27.
59. Li L., Ding L., Tu Z., Wan Y., Clause D., Lanoiselle J.-L. Recovery of linseed oil dispersed within an oil-in-water emulsion using hydrophilic membrane by rotating disk filtration system// *Journal of Membrane Science*. 2009. № 342. P. 70-79.

60. Zhou J., Chang Q., Wang Y., Wang J., Meng G. Separation of stable oil–water emulsion by the hydrophilic nano-sized ZrO₂ modified Al₂O₃ microfiltration membrane. *Separation and Purification Technology*. 2010. V. 75, P. 243-248.
61. Shu W., Liangyinand C., Wenmei C. Fouling resistant Composite Membranes for Separation of Oil-in-water Microemulsions // *Chinese J. Chem. Eng.* 2006. № 14(1). P. 37-45.
62. Maguire-Boyle S. J., Barron A. R. A new functionalization strategy for oil/water separation membranes // *Journal of Membrane Science*. 2011. № 382. P. 107-115.
63. Хансон К. Последние достижения в области жидкостной экстракции / пер. О.А. Синегрибова, В.В. Тарасов, Г.А. Ягодин. М.: Химия, 1974. 448с.
64. Носкова С. А., Сизиков А. М. Коалесценция в очистке сточных вод как современная безопасная технология // *Омский вестник*. 2009. №1 (84). С. 9-11.
65. Liao Y., Lucas D. A literature review on mechanisms and models for the coalescence process of fluid particles // *Chemical Engineering Science*. 2010. V. 65. № 10. P. 2851-2864.
66. Li J., Gu Y. Coalescence of oil-in-water emulsions in fibrous and granular beds // *Separation and Purification Technology*. 2005. №42. P.1-13.
67. Рулев Н. Н., Седлухо Ю. П. Конфигурация масляной пленки, стекающей по вертикальной цепочке сферических гранул загрузки коалесцирующего фильтра // *Химия и технология воды*. 1989. Т. 11. №11. С. 971-974.
68. Рулев Н. Н., Карась С. В. Гидродинамическое разрушение дисперсных систем // *Химия и технология воды*. 1990. Т. 12. №10. С. 887-890.
69. Рулев Н. Н., Седлухо Ю. П. Роль гидродинамического и гравитационного механизмов в работе коалесцирующего фильтра // *Химия и технология воды*. 1990. Т. 12. №5. С. 393-397.
70. Boyson T. K. Pashley R. M. A study of oil droplet coalescence // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2007. V.316. № 1. P. 59-65.

71. Krebs T., Schroen C. G. P. H., Boom R. M. Separation kinetics of an oil-in-water emulsion under enhanced gravity // *Chemical Engineering Science*. 2012. №71. P. 118-125.
72. Стахов Е. А. Очистка нефтесодержащих сточных вод. Л.: Недра, 1983г. 263 с.
73. Spielman L. A., Fitzpatrick J. A. Theory of particle collection under London and gravity forces // *J. Colloid and Interface Sci*. 1973. V.42. №. 3. P.607-623.
74. Мильштейн Л. М. и др. Нефтегазопромысловая сепарационная техника. М.: Недра, 1992. 236 с.
75. Yan L., Thompson K. E., Valsaraj K. T. A numerical study on the coalescence of emulsion droplets in a constricted capillary tube // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2006. T. 298. № 2. P. 832-844.
76. Fredrick E., Walstra P., Dewettinck K. Factors governing partial coalescence in oil-in-water emulsions//*Advances in Colloid and Interface Science*. 2010. V.153. № 1-2. P. 30-42.
77. Sokolović R. M. Š., Vulić T. J., Sokolović S. M. Effect of bed length on steady-state coalescence of oil-in-water emulsion // *Separation and Purification Technology*. 2007. V. 56. № 1. P. 79-84.
78. Klinka I. M., Phillips R. J., Dungana S. R. Effect of emulsion drop-size distribution upon coalescence in simple shear flow: A population balance study // *Journal of Colloid and Interface Science* . 2011. V. 353. № 2. 15. P. 467-475.
79. De Gennes P.-G. Some remarks on coalescence in emulsions or foams // *Chemical Engineering Science*. 2001. V. 56, №19. P. 5449-5450.
80. Mathavan G. N., Viraraghavan T. Coalescence/filtration of an oil-in-water emulsion in a peat bed // *Water Research*. 1992. V. 26. №1. P. 91-98.
81. Govedarica D. D., Sokolović R. M. Š., Sokolović D. S., Sokolović S. M. A novel approach for the estimation of the efficiency of steady-state fiber bed coalescence // *Separation and Purification Technology*. 2013. V. 104. P. 268-275.
82. Сайт компании ЗАО «НТЦ «Владипор» www.vladipor.ru

83. Kavitskaya A. A., Klimenko N. A., Bilyukevich A. V., Petrachkov A. A. Adsorption of anionic surface active substances (SAS) on charged membranes // Desalination. 2003. № 158. P. 225-230.

84. Сайт компании STRUTO International, Inc. www.struto.com

85. Hidalgo-Alvarez R. Structure and Functional Properties of Colloidal Systems // CRC Press. 2009. 518 p.

УТВЕРЖДАЮ



Первый заместитель
генерального директора-
технический директор
ФГУП «РАДОН»

А.А. Матвеев

22 2016 г.

АКТ

испытаний установки очистки
жидких радиоактивных отходов
от органических загрязнений

Комиссия в составе:

Председатель – заместитель генерального директора – директор НТЦ ФГУП «РАДОН»
Веселов Е.И.,

члены комиссии: начальник УРВТ Карлин Ю.В., начальник отдела УРВТ Савкин А.Е.

подтверждают, что на базе ФГУП «РАДОН» в период с 1.06.2015 по 15.06.2015 были проведены испытания установки по очистке жидких радиоактивных отходов (ЖРО) от органических загрязнений. В состав установки входят: блок приема и усреднений, блок выведения масла, блок сорбционной очистки, блок мембранного осветления.

Установка разработана и изготовлена научно-производственной фирмой «Гелла-ТЭКО», в проекте установки использованы научно-технические разработки кафедры мембранной технологии РХТУ им. Д.И. Менделеева в части блоков выделения масла и мембранного осветления.

Блок выведения масла выполнен в виде коалесцентно-мембранного аппарата, блок мембранного осветления – в виде аппарата с трубчатыми керамическими мембранами.

В ходе испытаний установлено, что блок выведения масла обеспечивает очистку ЖРО от нефтепродуктов с эффективностью 70-90% практически без потери производительности.

Блок мембранного осветления обеспечивает очистку ЖРО от взвешенных частиц угля с эффективностью 95-97%.

Комиссия считает возможным рекомендовать использование блока коалесцентно-мембранного выведения масла для очистки от органических загрязнений ЖРО, образующихся на различных предприятиях атомной отрасли.

Заместитель генерального директора –

директор НТЦ ФГУП «РАДОН»

Начальник УРВТ

Начальник отдела УРВТ

 Веселов Е.И.
 Карлин Ю.В.
 Савкин А.Е.