

УДК 628.313

Фазуллин Д.Д., Набережночелнинский институт ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», доцент кафедры Химии и экологии, заместитель директора по научной деятельности, кандидат технических наук, доцент, denr3@yandex.ru.

Маврин Г.В., Набережночелнинский институт ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», заведующий кафедрой Химии и экологии, кандидат технических наук, доцент, mavrin-g@rambler.ru.

Шайхиев И.Г., ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический университет, заведующий кафедрой Инженерной экологии, доктор технических наук, профессор, ildars@inbox.ru

Дряхлов В.О., ФГБОУ ВО Казанский национальный исследовательский технологический университет, доцент кафедры Инженерной экологии, кандидат технических наук, доцент, vladisloved@mail.ru.

РАЗДЕЛЕНИЕ ВОДОНЕФТЯНОЙ ЭМУЛЬСИИ ПОЛИЭФИРСУЛЬФОНОВЫМИ МЕМБРАНАМИ, ОБРАБОТАННЫМИ ВЫСОКОЧАСТОТНОЙ ЁМКОСТНОЙ ПЛАЗМОЙ

Аннотация. Исследовано разделение модельной водонефтяной эмульсии на основе нефти девонских отложений полиэфирсульфоновыми мембранами, обработанными в поле тлеющего разряда. Выявлено увеличение производительности и эффективности разделения водонефтяных эмульсий.

Ключевые слова: водонефтяная эмульсия, разделение, мембрана, плазма, коронный разряд.

Развитие нефтехимической промышленности способствует как развитию экономики, так и повышению антропогенной нагрузки на окружающую среду. Отходы углеводородов загрязняют воздух, отравляют почву и разливаются на поверхности водоёма в виде плёнки, препятствуя доступу кислорода к живым организмам. В этой связи развитие локальных эффективных систем очистки воды от нефти и нефтепродуктов является актуальной задачей. Мембранные технологии сочетают высокую селективность и компактность применяемого оборудования, но при этом мембраны загрязняются в процессе эксплуатации. В этой связи большинство изысканий применения мембранных процессов связаны с поиском оптимальных режимов эксплуатации, при которых

повышается устойчивость к загрязнению. В рамках проводимых работ по разделению водонефтяных и водомасляных эмульсий[1-8], исследовано влияние обработки полиэфирсульфоновых фильтров с массой отсекаемых частиц 10 кДа высокочастотной ёмкостной (ВЧЕ) плазмой пониженного давления при напряжении $U = 1,5-5,5$ кВ и времени $\tau = 1,5-7$ мин в газовых средах аргона и азота, аргона и воздуха на производительность и эффективность разделения водонефтяной эмульсии (ВНЭ). Последняя приготовлена на основе 3% девонской нефти Тумутукского месторождения и 0,3% ПАВ марки "Косинтол-242", дисперсионная среда – дистиллированная вода. Результаты исследования представлены в таблицах 1-3 и на рисунке 1 и 2.

Таблица 1

Значения ХПК фильтратов, полученных при разделении ВНЭ ПЭС мембранами

Показатель	Масса отсекаемых частиц, кДа				
	10	20	30	50	100
Максимальная производительность, $\text{дм}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	2	3	5	7	10
ХПК, $\text{мг О}/\text{дм}^3$	1152	1368	1800	1814	2412
ХПК исходной эмульсии, $\text{мг О}/\text{дм}^3$	23400				

На основании данных, представленных в таблице 1, показано повышение производительности и ХПК с увеличением размера пор используемых ПЭС мембран. Значение ХПК исходной эмульсии составило $23400 \text{ мг О}_2/\text{дм}^3$, минимальное значение ХПК – $1152 \text{ мг О}/\text{дм}^3$. Таким образом, эффективность процесса разделения на данном этапе исследования составила 95,08 %. На основе наиболее оптимального соотношения производительности и эффективности выбирается мембрана с массой отсекаемых частиц 10 кДа. Мембраны с данными характеристиками будут использоваться для исследования разделения эмульсии модифицированными мембранами.

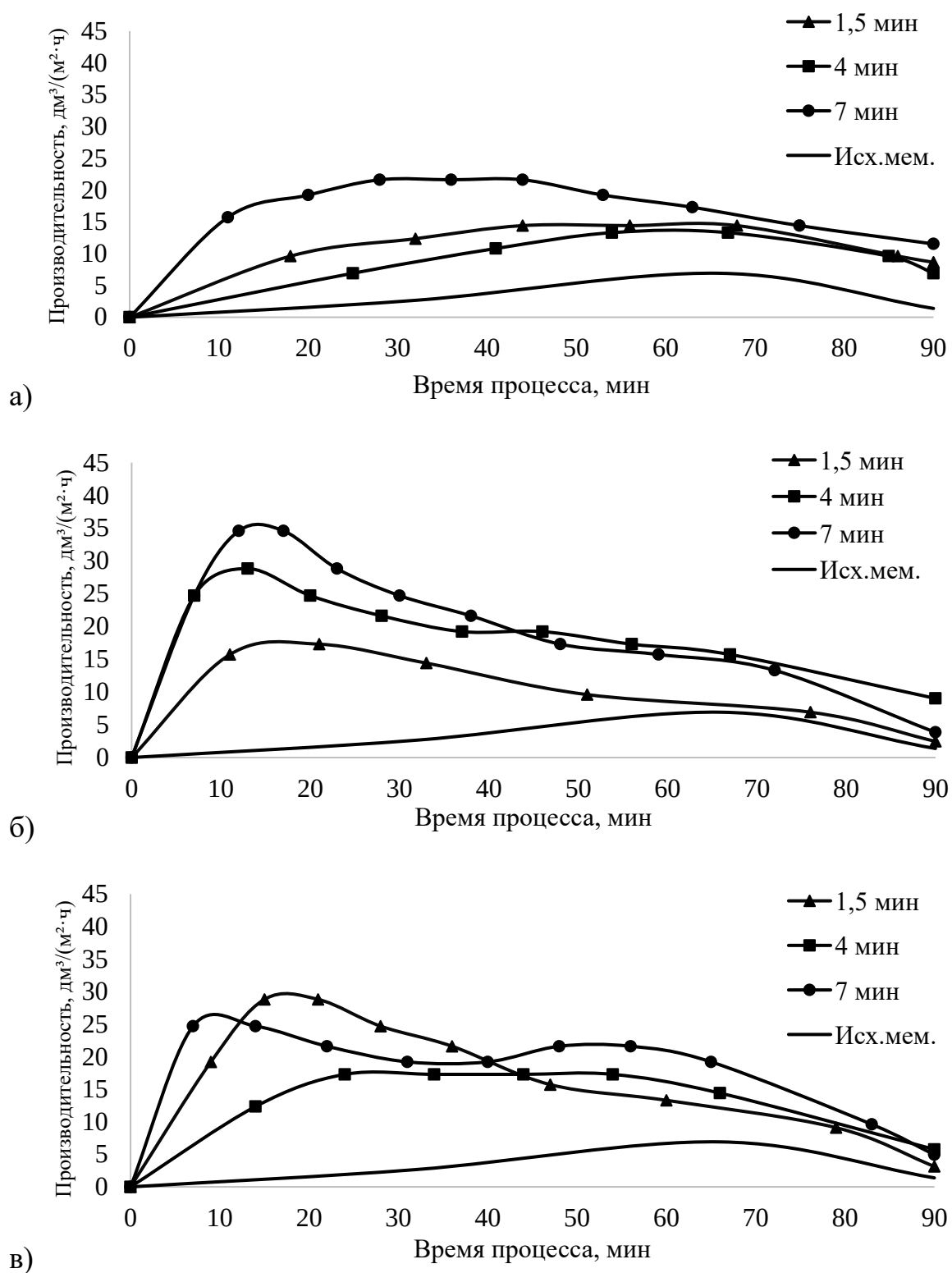


Рис.1. Производительность разделения ВНЭ ПЭС мембранами с массой отсекаемых частиц 10 кДа, обработанными в потоке плазмы в газовой среде аргона и азота, при значении напряжения: а) 1,5 кВ; б) 3,5 кВ; в) 5,5 кВ

Согласно представленным данным на рисунке 1 увеличение напряжения при модификации плазмой в среде аргона и азота приводит к увеличению производительности мембран. Максимальное значение производительности наблюдается при времени обработки $t = 7$ мин.

Таблица 2

Значения ХПК фильтратов, полученных при разделении ВНЭ ПЭС мембранами, обработанными в потоке плазмы в газовой среде аргона и азота

Напряжение на аноде (U), кВ	Значение ХПК, мг О/дм ³		
	Время обработки (τ), мин		
	1,5	4	7
1,5	960	1280	2880
3,5	1440	1080	360
5,5	2160	1800	2520
Исходная мембрана	1152		
ВНЭ	23400		

По данным таблицы 2 больше наблюдается повышение значений ХПК фильтратов, полученных при разделении ВНЭ ПЭС мембранами, вероятно, в результате прожигания селективного слоя фильтров, что подвергается высокими значениями производительности.

При модификации ПЭС мембран в режиме $U = 3,5$ кВ и $\tau = 7$ мин, наблюдается наименьшее значение ХПК фильтрата – 360 мг О/дм³ и эффективность процесса очистки составляет 98,46 %. ХПК фильтрата исходной мембраны составляет 1152 О/дм³, эффективность 95,08 %. При увеличении анодного напряжения и времени обработки, происходит уменьшение значений ХПК и улучшается эффективность процесса очистки.

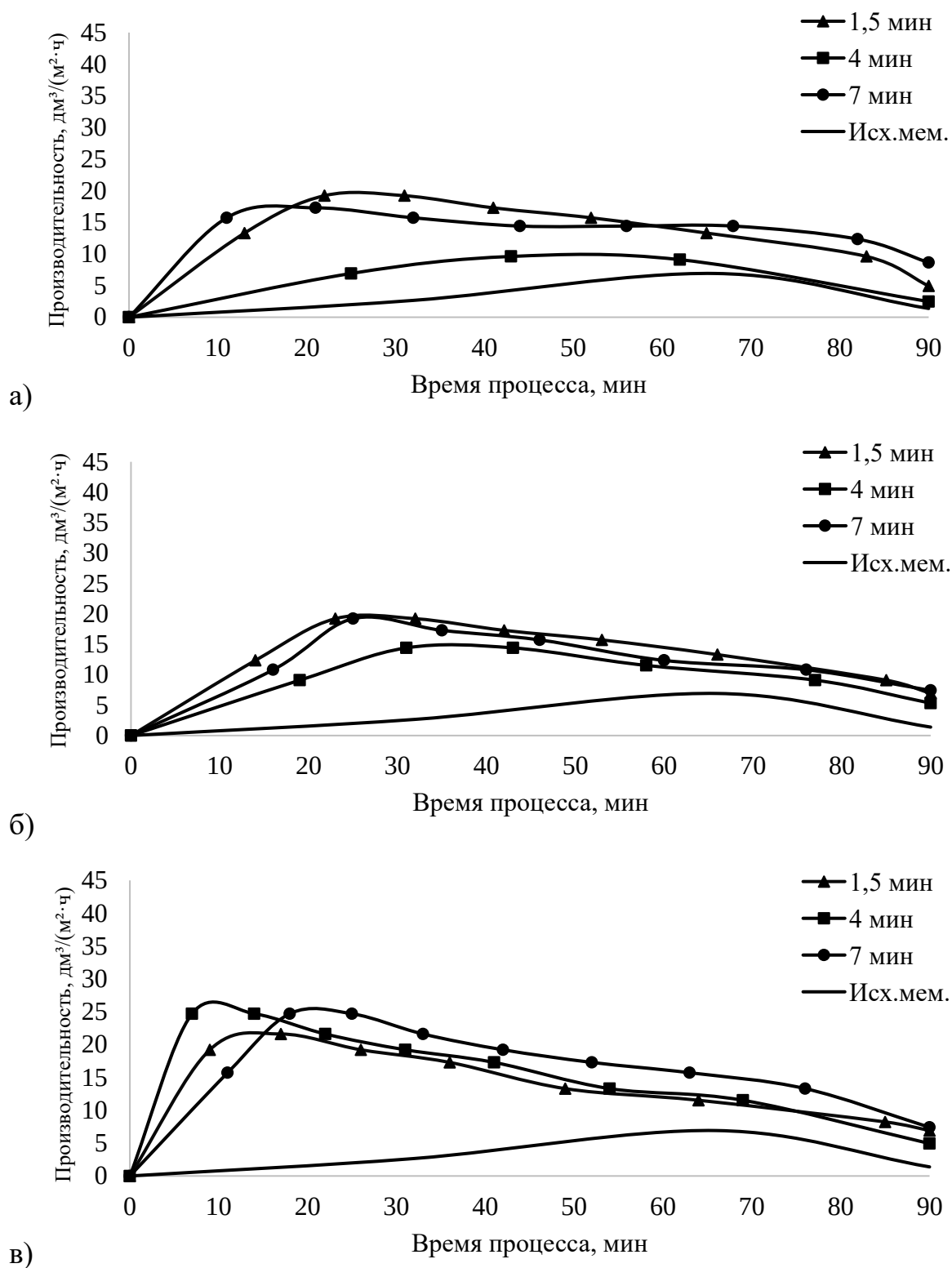


Рис.2. Производительность разделения ВНЕ ПЭС мембранами с массой отсекаемых частиц 10 кДа, обработанными в потоке плазмы в газовой среде аргона и воздуха, при значении напряжения: а) 1,5 кВ; б) 3,5 кВ; в) 5,5 кВ

Согласно рисунку 2 выявлено увеличение производительности модифицированных плазмой в среде аргона и воздуха мембран, при этом

максимальные значения рассматриваемого параметра также отмечены при наибольшем значении анодного напряжения.

Таблица 3

Значения ХПК фильтратов, полученных при разделении 3 % ВНЭ ПЭС мембранами, обработанными в потоке плазмы в газовой среде аргона и воздуха

Напряжение на аноде (U), кВ	Значение ХПК, мг О/дм ³		
	Время обработки (τ), мин		
	1,5	4	7
1,5	720	684	1224
3,5	756	828	612
5,5	612	864	504
Исходная мембрана	1152		
ВНЭ	23400		

Обработка ПЭС мембран в среде аргона и воздуха приводит к повышению селективности разделения ВНЭ при повышенных значениях производительности. Наименьшее значение рассматриваемого параметра – 504 мг О/дм³ (эффективность - 97,85%) достигается при U = 5,5 кВ и τ = 7 мин.

Для дальнейшего исследования процесса разделения ВНЭ, проводились анализы по распределению частиц дисперсной фазы 3 % водонефтяной эмульсии и фильтратов, которые получены в процессе разделения эмульсии ПЭС мембранами – исходных и плазмообработанных с массой отсекаемых частиц 10 кДа. Также определён ζ-потенциал, который показывает устойчивость коллоидных систем и диэлектрическая проницаемость мембран.

На рисунке 3 представлены распределения размеров частиц дисперсной фазы эмульсии и фильтратов, полученных при разделении с помощью исходной ПЭС мембраны с массой отсекаемых частиц 10 кДа, а также обработанной плазмой в газовой среде воздуха.

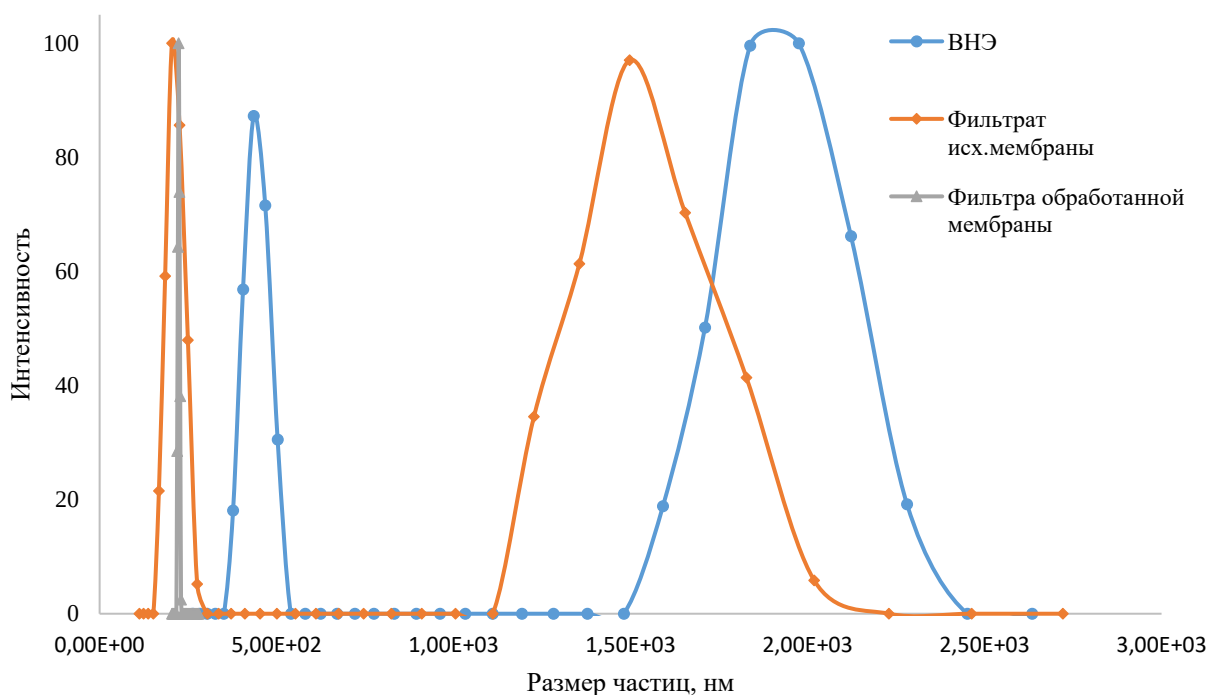


Рис. 3. Гистограмма распределения размера частиц дисперсной фазы 3 % водонефтяной эмульсии, а также частиц дисперсной фазы фильтратов исходной и плазмобработанной в среде воздуха мембран

Как показывают гистограммы распределения размеров частиц, представленные выше, 3% водонефтяная эмульсия имеет более крупнодисперсный состав по сравнению с фильтратом, что закономерно. Фильтрат, полученный при разделении эмульсии исходной мембраной, имеет больший размер частиц по сравнению с фильтратом, полученным при разделении плазмобработанной мембраной. Это связано с тем, что модифицированная мембрана способствует удержанию больших частиц дисперсной фазы ее поверхностью и порами. Наибольшее количество частиц 3 % ВНЭ имеет размер $4,35 \cdot 10^2$ и $2,50 \cdot 10^3$ нм, фильтрата при использовании исходной мембраны — $2,23 \cdot 10^2$ и $2,51 \cdot 10^3$ нм, фильтрата наиболее эффективной модифицированной мембраны (воздух) — $2,04 \cdot 10^2$ и $4,33 \cdot 10^2$.

З-потенциал, являющийся показателем устойчивости ВНЭ и фильтратов определяется прибором «NanoBrookOmni» методом светорассеяния с анализом фаз. Данный показатель 3% водонефтяной эмульсии составил -38,28, фильтрата полученного после разделения исходной мембраной -3,18. Фильтрат,

полученный в результате очистки эмульсии с помощью модифицированных ВЧЕ плазмой мембран в газовой среде воздух $U = 3,5$ кВ и $\tau = 7$ мин: $-23,71$ мВ.

Таким образом, наиболее устойчивой коллоидной системой является 3 % водонефтяная эмульсия, которая имеет наибольшее значение по модулю Z -потенциала и объясняется это большим количеством содержания эмульгатора. Устойчивость фильтрата, полученного в результате очистки плазмобработанной мембраной, приняла меньшее значение.

В завершение исследований ПЭС мембран необходимо добавить, что степень кристалличности полимера, обусловленная отношением кристаллической фазы полимера мембраны к его общему объёму, влияет на транспортные характеристики мембран ввиду предпочтительного массопереноса потока разделяемой смеси через аморфные области материала фильтр-элемента, вследствие снижения сопротивления, в связи с чем методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре марки «RigakuUltima IV» получены дифрактограммы необработанных и модифицированных мембран, представленные на рисунке 4.

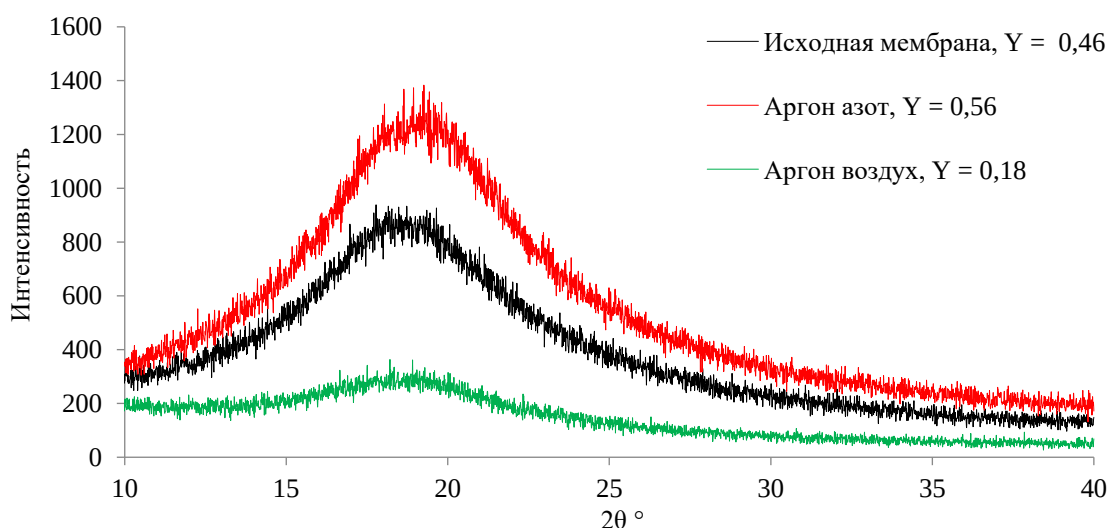


Рис.4. Дифрактограммы ПЭС мембран

На основании представленных на рисунке 4 дифрактограмм показано увеличение степени кристалличности ПЭС мембраны в результате плазмобработки в среде аргона и азота с $y = 0,46$ у исходного образца до $y = 0,56$, а в случае воздействия плазмы аргона и воздуха.

Таким образом, в результате воздействия заряженных частиц плазмы степень кристалличности меняется незначительно кроме газовой среды аргона и воздуха при тлеющем разряде, способствующего интенсификации мембранного разделения эмульсий.

На основании представленных результатов изысканий при разделении нефтяной эмульсии ПЭС мембранами, модифицированными тлеющим разрядом, так же наблюдается повышение эксплуатационных свойств. Анализ степени кристалличности мембран показал большее снижение рассматриваемого параметра у фильтров, обработанных в среде аргона и воздуха.

Список использованных источников

1. Fazullin D.D., Mavrin G.V., Fedotova A.V. et al./ Treatment of waste water containing waste oil.// International Journal of Pharmacy and Technology. – 2016. – Т. 8. – № 2. – С. 14366-14374.
2. Фаизов А.А., Дряхлов В.О., Фазуллини Д.Д. и др./ Разделение водонефтяных эмульсий с использованием мембранных фильтров// Вестник Технологического университета. – 2015. – Т.18. – № 24. – С. 136-138.
3. Fazullin D.D., Mavrin G.V./ Separation of water-oil emulsions using composite membranes with a cellulose acetate surface layer// Chemical and Petroleum Engineering. – 2019. –Vol.55. – No7-8. – P.649-656.
4. Фазуллин Д.Д., Маврин Г.В., Шайхиев И.Г./ Модифицированные мембраны ПТФЭ-ПАНИ для выделения нефтепродуктов из водомасляных эмульсий// Мембраны и мембранные технологии. – 2017. – Т.7. – № 1. – С.57-64.
5. Фазуллин Д.Д., Маврин Г.В., Шайхиев И.Г., Харитонов Е.А./ Разделение нефтепродуктов из водоземлюсионных сточных вод модифицированной мембраной НЕЙЛОН-ПАНИ// Мембраны и мембранные технологии. – 2016. – Т.6. – № 2. – С.198-203.
6. Дряхлов В.О., Капралова Н.Н., Шайхиев И.Г. и др./ Исследование разделения водомасляных эмульсий, стабилизированных ПАВ "Неонол", с

помощью плазменно-модифицированных мембран// Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 6. – С. 31-35.

7. Дряхлов В.О., Шайхиев И.Г., Абдуллин И.Ш. и др./ Исследование разделения водомаслянных эмульсий с помощью плазменно-модифицированных мембран// Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 11. – С. 43-48.

8. Дряхлов В.О., Шайхиев И.Г., Абдуллин И.Ш., Федотова А.В./ Очистка водомасляных эмульсий комбинированным методом с использованием мембранных и сорбционных технологий// Экспозиция Нефть Газ. – 2015. – № 2(41). – С. 62-65.

Fazullin D.D., Naberezhnye Chelny Institute "Kazan (Volga) Federal University," Associate Professor of the Department of Chemistry and Ecology, Deputy Director for Research, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, denr3@yandex.ru.

Mavrin G.V., Naberezhnye Chelny Institute "Kazan (Volga) Federal University," Head of the Department of Chemistry and Ecology, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, mavrin-g@rambler.ru.

Shaikhiev I.G., Kazan National Research Technological University, Head of the Department of Engineering Ecology, Doctor of Technical Sciences, Professor, ildars@inbox.ru

Dryakhlov V.O., Kazan National Research Technological University, associate professor of the Department of Engineering Ecology, candidate of technical sciences, associate professor, vladisloved@mail.ru.

SEPARATION OF WATER-OIL EMULSION BY POLYETHERSULFONE MEMBRANES TREATED WITH HIGH-FREQUENCY CAPACITIVE PLASMA

Abstract. Separation of model oil-water emulsion on the basis of oil of Devonian deposits by polyester-sulfone membranes treated in glow discharge field was investigated. An increase in the productivity and efficiency of separation of water-oil emulsions was revealed.

Keywords: water-oil emulsion, separation, membrane, plasma, corona discharge.