

# Очистка водомасляных эмульсий комбинированным методом с использованием мембранных и сорбционных технологий

**В.О. Дряхлов**

аспирант кафедры инженерная экология<sup>1</sup>  
[vladisloved@mail.ru](mailto:vladisloved@mail.ru)

**И.Г. Шайхиев**

д.т.н.,  
 заведующий кафедрой инженерная экология<sup>1</sup>  
[ildars@inbox.ru](mailto:ildars@inbox.ru)

**И.Ш. Абдуллин**

д.т.н.,  
 проректор по научно-исследовательской работе<sup>1</sup>  
[abdullin\\_i@kstu.ru](mailto:abdullin_i@kstu.ru)

**А.В. Федотова**

аспирант кафедры инженерная экология<sup>1</sup>  
[felina.93@mail.ru](mailto:felina.93@mail.ru)

<sup>1</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

**Целью настоящей работы является исследование очистки эмульгированных сточных вод методами ультрафильтрации с последующей адсорбцией. Представленными экспериментальными данными показана высокая эффективность исследуемого процесса, степень очистки которого составила более 99%. Кроме того, выявлено увеличение селективности разделения эмульсии полиакрилонитрильными мембранами в результате их обработки в потоке высокочастотной плазмы.**

## Материалы и методы

Полиакрилонитрильные мембраны, водомасляная эмульсия, ультрафильтрация, адсорбция.

## Ключевые слова

эмульсия, мембраны, плазма, адсорбция

С повышением экономической эффективности промышленных предприятий, сопровождающимся ростом производственных мощностей, происходит увеличение количества антропогенных загрязняющих веществ, поступающих в окружающую среду в результате хозяйственной деятельности человека. По объектам воздействия различают загрязнение поверхностных и подземных вод, атмосферного воздуха и почв. Однако наибольшее значение для природы, а, значит, и для человека, имеет вода, являющаяся уникальным веществом, определяющим возможность существования жизни на Земле.

С увеличением качества и количества выпускаемой продукции на сегодняшний день происходит увеличение качественного и количественного состава образующихся при этом отходов, в том числе и сточных вод. Особое место в рассматриваемой проблеме занимают эмульгированные стоки, сочетающие в себе агрегативную и биологическую устойчивость, а также разнородный дисперсный и химический состав. К последним относятся отстойные воды нефтебаз, пластовые воды, сточные воды маслоэкстракционных заводов и производств глицерина, отработанные моющие растворы и смазочно-охлаждающие жидкости, стоки автозаправочных станций и постов мойки автомашин, что особенно актуально для Республики Татарстан, где широко развита нефтехимическая промышленность и автомобилестроение. Необходимо отметить, что с увеличением агрегативной устойчивости сточных вод происходит увеличение эксплуатационных затрат на их очистку, связанных с необходимостью разрушения стабильной структуры эмульсии с использованием внешних силовых полей.

Очистка эмульгированных стоков в большинстве случаев осуществляется применением нефте- и жироловушек, отстаиванием, фильтрованием, реже — биохимическими способами. Недостатками вышеназванных методов является недостаточная эффективность, а также потеря лёгких фракций нефтепродуктов при

наличии последних в составе рассматриваемых сточных жидкостей. В этой связи очевидна необходимость внедрения более современных методов водоочистки с использованием инновационных технологий. Анализ литературных источников выявил все возрастающую тенденцию применения мембранных технологий водоочистки, в том числе и для разделения водомасляных и водонефтяных эмульсий [1, 2]. Для мембранных технологий характерна энергоэффективность, меньшие количества используемых химических реагентов, а также малая площадь, занимаемая оборудованием.

Мембрана представляет собой селективно проницаемую перегородку. Под воздействием движущей силы проходящий через мембрану поток разделяется на две фазы — прошедший фильтрат, содержащий меньшие по размеру компоненты по сравнению с исходным потоком и задерживаемый на поверхности концентрат, содержащий большие по размеру компоненты. Движущей силой мембранных процессов является разность концентраций (газоразделение, жидкие мембраны), разность температур (термоосмос), разность потенциалов (электроосмос, электродиализ). Однако наибольшее применение в промышленности получили баромембранные процессы, осуществляемые под воздействием разности давлений до и после перегородки — микрофильтрация, ультрафильтрация, нанофильтрация и обратный осмос, различающиеся по размеру пор и, соответственно, по степени очистки.

В зависимости от материала, из которого выполнены мембраны, последние делятся на органические и неорганические (стекло, металл, керамика). Органические мембраны изготавливаются из различных высокомолекулярных соединений. Выбор последних основан на таких свойствах, как адгезия, в частности, смачиваемость поверхности, температура стеклования и степень кристалличности, взаимодействие между отдельными макромолекулами, структура, конфигурация и строение полимерной цепи.

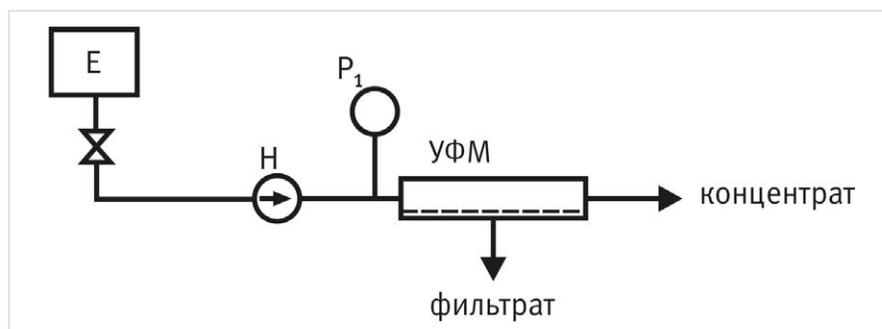


Рис. 1 — Схема лабораторной установки ультрафильтрационного разделения

Для очистки эмульгированных стоков рекомендуется применение мембран, выполненных из гидрофильных материалов, таких как ацетат целлюлозы, полисульфон или акрилонитрил, с целью увеличения селективности относительно водной фазы и отталкивания углеводородной фазы в процессе мембранного разделения. Однако, в процессе эксплуатации происходит накопление дисперсной фазы на поверхности мембраны — явление концентрационной поляризации, в результате чего происходит закупорка пор и, как следствие, снижение производительности процесса. На основании вышеизложенного, необходимым является изыскание методов интенсификации мембранного разделения эмульсий.

Ранее проведенными исследованиями показано, что одним из способов увеличения производительности и селективности разделения эмульсий типа «масло в воде» является плазменная обработка мембран [3, 4].

Плазма представляет собой частично или полностью ионизированный газ, образованный из нейтральных атомов, молекул и заряженных частиц. Основным воздействием плазмы на поверхность полимера является изменение контактных свойств. Активными элементами в процессе плазмохимической модификации являются электроны, ионы, возбужденные атомы и молекулы, а также ультрафиолетовое излучение. Под воздействием такого количества активных частиц на поверхности полимеров наблюдается целый ряд процессов: травление, окисление, сшивание и разрыв связей. Если в качестве плазмообразующего газа применяется кислород или воздух, то на поверхности материала формируются кислородсодержащие полярные функциональные группы: карбонильные, спиртовые, перекисные, простые и сложные эфирные, лактонные и т.п.

С целью подтверждения теоретических данных, исследования очистки эмульгированных СВ мембранами, а также изыскания возможности интенсификации исследуемого процесса с применением плазмы, проведена серия экспериментальных работ по разделению водомасляной эмульсии исходными и плазмообработанными мембранами.

Используемая в качестве разделяемой среды, эмульсия приготовлена на основе индустриального масла марки «И20-А», стабилизирована ПАВ марки «Косинтанол-242». Применяемые мембраны с размером пор на основе массы пропускаемых частиц 25 кДа выполнены из полиакрилонитрила (ПАН). Эксперименты проведены на лабораторной установке, схема которой представлена на рис. 1.

Исходная эмульсия подавалась на ультрафильтрационный модуль (УФМ). Под действием давления, генерируемого компрессором (Н) и регистрируемого манометром (Р1), разделялась на концентрат и фильтрат. Последний собирался в приемную емкость, концентрат по мере разделения накапливался на УФМ.

В качестве основных показателей мембранного разделения эмульсии рассматривались производительность и эффективность. Первый показатель является

отношением количества прошедшего через мембрану потока разделяемой среды к произведению времени процесса и площади фильтрующего элемента, которая в данном случае составляет  $1,73 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$ . Эффективность определена по изменению значений химического потребления кислорода (ХПК) эмульсии до и после процесса разделения, измеряемого автоматическим титратором марки «Т70» фирмы «Mettler Toledo».

С целью интенсификации процесса ультрафильтрации эмульгированных сточных

вод, следующим этапом проведены исследования разделения рассматриваемых сред ПАН мембранами, обработанными в потоке высокочастотной емкостной (ВЧЕ) плазмы при значении напряжении на аноде плазматрона  $U_a = 1,5; 3,5; 5,5$  и  $7,5$  кВ и времени обработки  $\tau = 1,5, 4$  и  $7$  кВ в газовой среде аргона и воздуха в соотношении 70:30, соответственно.

В результате анализа кривых, представленных на рис. 2, выявлено, что плазмообработка в среде аргона и воздуха ПАН

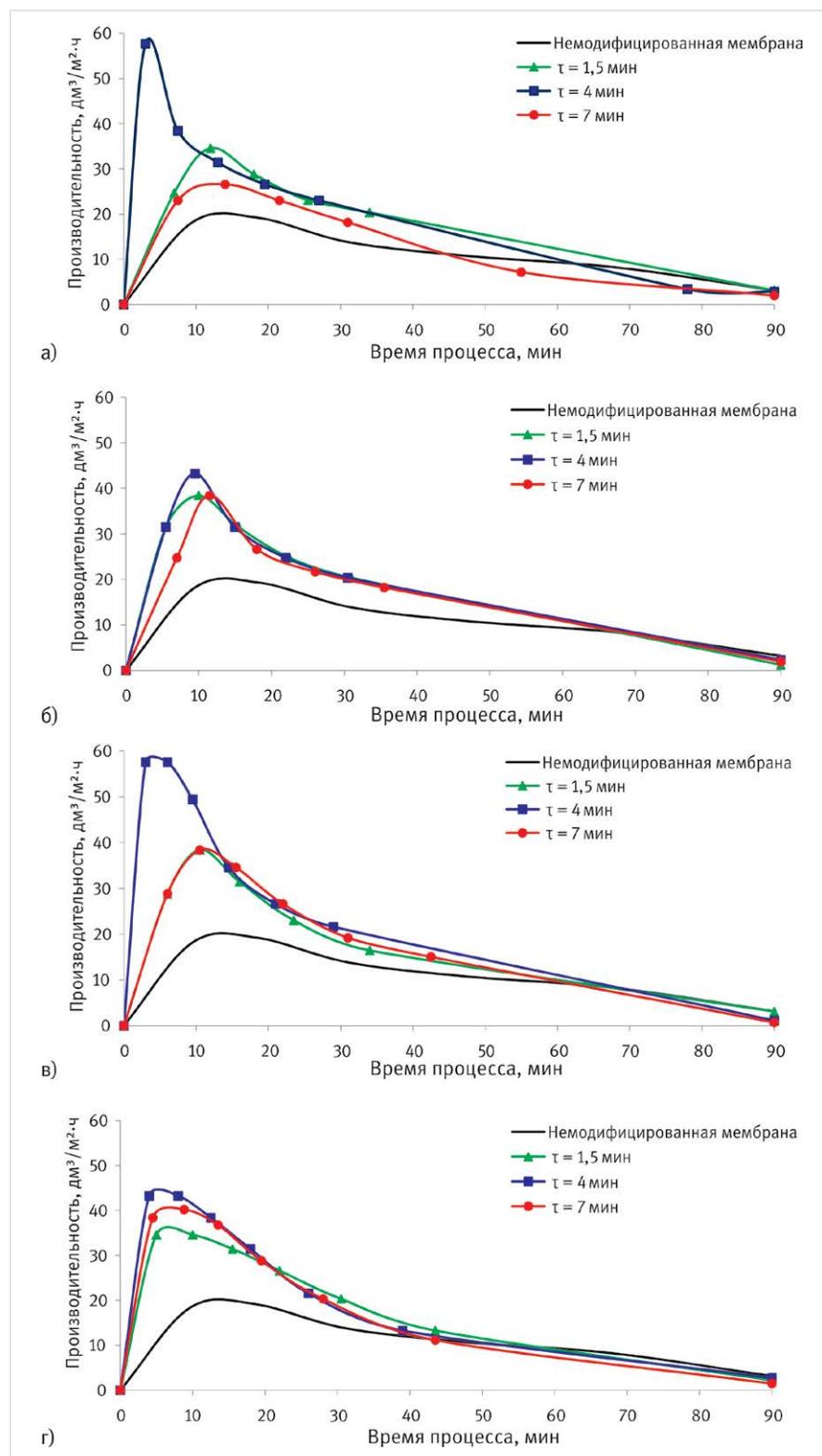


Рис. 2 — Производительность разделения эмульсии ПАН мембранами с массой пропускаемых частиц 25 кДа, обработанных в потоке плазмы в газовой среде аргона и воздуха при значении анодного напряжения: а)  $U_a = 1,5$  кВ; б)  $U_a = 3,5$  кВ; в)  $U_a = 5,5$  кВ; г)  $U_a = 7,5$  кВ

мембран способствует увеличению производительности по сравнению с исходной мембраной до 3 раз. При этом во всех случаях  $U_a$  наибольшие значения рассматриваемого параметра наблюдаются при времени обработки  $\tau = 4$  мин, а максимальное отмечено при  $U_a = 5,5$  кВ.

Как показано данными таб. 1, плазмообработка в среде аргона и воздуха рассматриваемых мембран способствует снижению значений ХПК фильтратов модифицированных фильтрэлементов в 7 случаях из 12, при этом снижение рассматриваемого параметра происходит с увеличением  $U_a$  и  $\tau$ . Наименьшее значение ХПК = 4610 мг  $O_2$ /л фильтрата достигнуто при использовании мембраны, обработанной при  $U_a = 7,5$  кВ,  $\tau = 7$  мин, ХПК фильтрата при использовании исходной мембраны — 7050 мг  $O_2$ /л, соответственно, эффективность составила 97,2 и 95,7%.

С целью дальнейшей очистки водомасляной эмульсии от дисперсной фазы — масла, следующим этапом исследования проведена адсорбция рассматриваемой среды. В качестве адсорбентов применялись клиноптилолит, диатомит и активированный уголь. Экспериментальные работы проводились в динамических условиях: через слой сорбента объемом 0,5 дм<sup>3</sup> пропускалась модельная сточная жидкость, а также в статических условиях: смесь эмульсии с сорбентом в соотношении 5:1 перемешивалась в течение 6 часов с помощью механической мешалки. Результаты представлены на рис. 3. Анализ графиков адсорбции в динамических условиях, представленных на рис. 3а, показывает, что лучшей сорбционной способностью относительно эмульсии обладает активированный уголь, худшей — клиноптилолит, что подтверждается более высокими значениями ХПК очищенной эмульсии. При этом резкое увеличение рассматриваемого параметра для всех сорбентов наблюдается при значении объема очищенной модельной СВ 2500 мл, что соответствует соотношению сорбента к эмульсии как 1 : 5. Таким образом, данное соотношение выбрано базовым для исследования процесса адсорбции в статических условиях (рис. 3б).

В результате анализа данных, представленных на рис. 3б, найдена ранее выявленная зависимость: эффективность адсорбции увеличивается в ряду клиноптилолит, диатомит, активированный уголь. Наиболее резкое уменьшение значений ХПК для всех сорбентов наблюдается в течение первых 30 мин. процесса. Конечные значения рассматриваемого параметра после 6 часов адсорбции для клиноптилолита, диатомита и активированного угля составили 500, 155 и 39 мг  $O_2$ /л, соответственно.

#### Итоги

Проведены исследования разделения водомасляной эмульсии на основе масла марки «И20-А» методом ультрафильтрации полиакрилонитрильными мембранами с последующей адсорбции.

#### Выводы

В результате проведенных экспериментальных работ выявлены основные закономерности разделения водомасляной эмульсии на основе масла марки «И-20А»

исходными и плазменно-модифицированными мембранами, исследована адсорбционная доочистка эмульгированных сред различными сорбентами, подтверждено теоретическое обоснование целесообразности плазмохимической модификации полимерных мембран, в частности выполенных из ПАН, с целью очистки эмульгированных СВ.

#### Список используемой литературы

1. Guolin J., Xiaoyu W., Chunjie H. The effect of oilfield polymer-flooding wastewater on anion-exchange membrane performance. *Desalination*, 2008, issue 1–2, pp. 386–393.
2. Lanknecht P., Lopes D., Mendes M. Removal of industrial cutting oil from oil emulsions by polymeric ultra- and

microfiltration membranes. *Environ. Sci. and Technol.*, 2004, issue 18, pp. 4878–4883.

3. Дряхлов В.О., Шайхиев И.Г., Абдуллин И.Ш., Ибрагимов Р.Г., Батыршин Р.Т. Исследование разделения водомасляных эмульсий с помощью плазменно-модифицированных мембран // Вестник Казанского технологического университета. 2010. № 11. С. 43–48.
4. Дряхлов В.О., Капралова Н.Н., Шайхиев И.Г., Абдуллин И.Ш., Ибрагимов Р.Г., Батыршин Р.Т. Исследование разделения водомасляных эмульсий, стабилизированных ПАВ марки «Неонол», с помощью плазменно-модифицированных мембран // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 6. С. 31–35.

Газовая среда	$U_a$ , кВ	ХПК, мг $O_2$ /л		
		Время плазмообработки, мин		
		1,5	4	7
Аргон воздух	1,5	7340	6500	5730
	3,5	8430	7710	7540
	5,5	8290	6250	5740
Исходная мембрана		7050		
Эмульсия		166500		

Таб. 1 — ХПК фильтратов, полученных при разделении эмульсии плазмообработанными ПАН мембранами с массой пропускаемых частиц 25 кДа

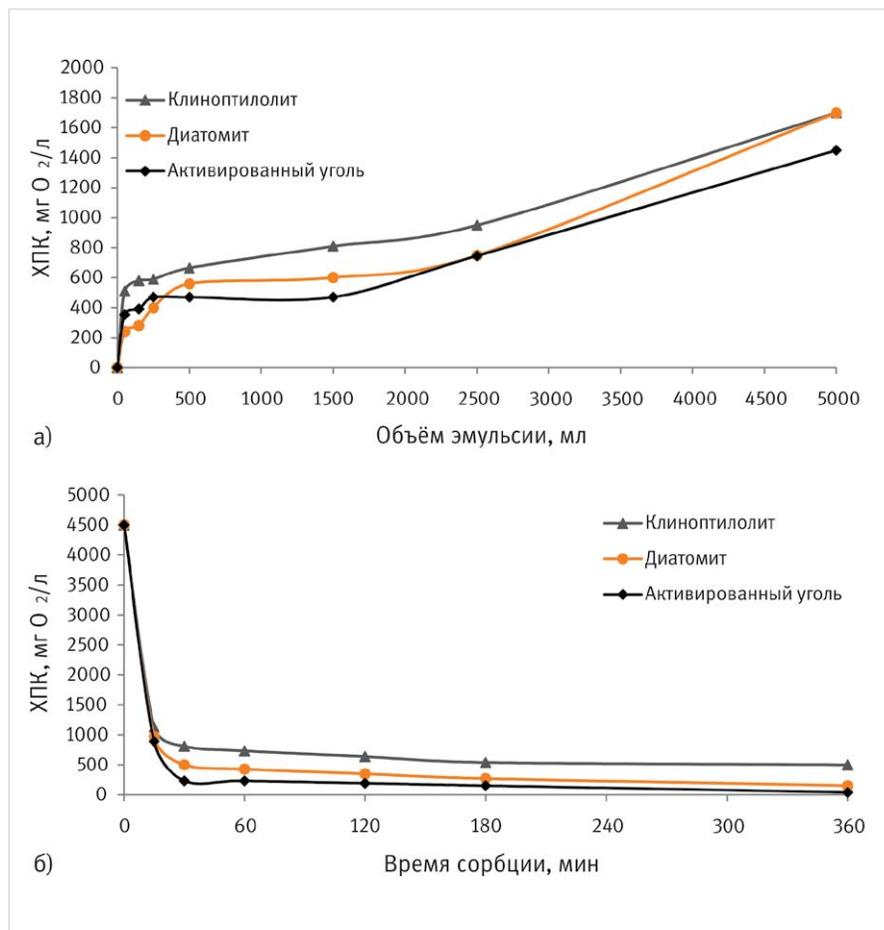


Рис. 3 — Адсорбция эмульсии: а) в динамических условиях; б) в статических условиях

## Water-oil emulsion treatment by combined method using membrane and sorption technologies

UDC 504.06

### Authors:

**Vladislav O. Dryakhlov** — postgraduate student of engineering ecology department<sup>1</sup>; [vladisloved@mail.ru](mailto:vladisloved@mail.ru)

**Ildar G. Shaikhiev** — ph.d, head of department of environmental engineering<sup>1</sup>; [ildars@inbox.ru](mailto:ildars@inbox.ru)

**Ildar S. Abdullin** — ph.d., vice-rector for research work<sup>1</sup>; [abdullin\\_i@kstu.ru](mailto:abdullin_i@kstu.ru)

**Alina V. Fedotova** — graduate student of environmental engineering<sup>1</sup>; [felina.93@mail.ru](mailto:felina.93@mail.ru)

<sup>1</sup>Kazan National Research Technological University, Kazan, Russian Federation

### Abstract

The aim of this work is to study treatment of emulsified wastewater by ultrafiltration followed by adsorption. The experimental data demonstrated the high efficiency of the process, the degree of purification is more than 99%. It was revealed an increase in the selectivity of emulsion separation by polyacrylonitrile membranes modified plasma.

### Materials and methods

Polyacrylonitrile membranes, water-oil

emulsion, ultrafiltration, adsorption.

### Results

The research of dividing of oil-water emulsion oil-based brand "I20-A" using ultrafiltration polyacrylonitrile membranes with subsequent adsorption was done.

### Conclusions

As a result of experimental studies revealed the basic laws of separation of oil-water emulsion oil-based brand "I-20A" by initial

and plasma-modified membranes, the posttreatment by adsorption of emulsion by various sorbents was researched, the theoretical rationale for plasma modification of polyacrylonitrile membranes for treatment of emulsified wastewaters are confirmed.

### Keywords

emulsion, membranes, plasma, adsorption

### References

- Guolin J., Xiaoyu W., Chunjie H. The effect of oilfield polymer-flooding wastewater on anion-exchange membrane performance. *Desalination*, 2008, issue 1–2, pp. 386–393.
- Lanknecht P., Lopes D., Mendes M. Removal of industrial cutting oil from oil emulsions by polymeric ultra- and microfiltration membranes. *Environ. Sci. and Technol.*, 2004, issue 18, pp. 4878–4883.
- Dryakhlov V.O., Shaihiiev I.G., Abdullin I.Sh., Ibragimov R.G., Batirshin R.T. *Issledovanie razdelenia vodomaslianih emulsii s pomoshiy plazmenno-modificirovannix membran* [Study of separating water emulsion using the modified plasma membranes]. *Vestnik of KNRTU*, 2010, issue 11, pp. 43–48.
- Dryakhlov V.O., Kapralova N.N., Shaihiiev I.G., Abdullin I.Sh., Ibragimov R.G., Batirshin R.T. *Issledovanie razdelenia vodomaslianih emulsii, stabilisirovannix PAV marki "Neonol", s pomoshiy plazmenno-modificirovannix membran* [Research of the separation of oil water emulsions stabilized with surfactants brand "Neonol", using plasma-modified membranes]. *Vestnik of KNRTU*, 2011, issue 6, pp. 31–35.

# КОМИТЕКС

[www.komitex.ru](http://www.komitex.ru)

## ПРОИЗВОДИТЕЛЬ НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ В РОССИИ

### Геотекстильные полотна «Геоком» для:

- строительства и ремонта автомобильных и железных дорог
- обустройства нефтяных, газовых и других месторождений и пр.
- нетканые полотна для строительства (обмотки трубопроводов; строительства бассейнов; при укладке тротуарной плитки; в инверсионной кровле и др.)

ОАО «Комитекс»

167981, г. Сыктывкар, ул. 2-я Промышленная, 10  
 тел. (8212) 286-513, 286-547, 286-575; факс 286-560  
[market@komitex.ru](mailto:market@komitex.ru)

