

Министерство образования и науки Российской Федерации
Российский фонд фундаментальных исследований
Администрация Белгородской области
Управление Росприроднадзора по Белгородской области
Департамент природопользования и охраны окружающей среды
Белгородской области
Белгородский государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова
АО «По туризму и экскурсиям КРЫМТУР»

**ИННОВАЦИОННЫЕ ПУТИ
РЕШЕНИЯ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ
ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЯ И ЗАЩИТЫ
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

Международная
научно-техническая конференция

(Алушта, 4—8 июня 2018 г.)

Сборник докладов

Часть II

Белгород
2018

УДК 502
ББК 20.1
И 66

И 66 **Иновационные** пути решения актуальных проблем природопользования и защиты окружающей среды: сб. докл. Междунар. науч.-техн. конф., Алушта, 4–8 июня, 2018 г. /Белгор. гос. технол. ун-т.; отв. ред. И.В. Старостина – Белгород, 2018. – Ч. II. – 283 с.

ISBN 978-5-361-00614-4 (ч.2)
978-5-361-00612-0

В части II сборника содержатся материалы докладов Международной научно-технической конференции «Иновационные пути решения актуальных проблем природопользования и защиты окружающей среды» тематического направления «Иновационные решения проблем защиты воздушного и водного бассейнов. Эффективные системы водоснабжения, очистки сточных вод и газо-воздушных выбросов».

Публикуется в авторской редакции.

Сборник докладов издан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Проект № 18-03-20017.

УДК 502
ББК 20.1

ISBN 978-5-361-00614-7 (ч.2)
978-5-361-00612-0

© Белгородский государственный
технологический университет
(БГТУ) им. В.Г. Шухова, 2018

3. Онищенко Г.Г. Приоритетная задача национальной безопасности // Экология и жизнь. 2010. № 7. С. 82–83.
4. Официальная статистика. Водоснабжение населенных пунктов [Электронный ресурс]. – М.: Федеральная служба статистики, 2016. [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.gks.ru/wps/wcm/connect/rosstat_main/rosstat/ru/statistics/population/housing/#
5. Доклад о состоянии и об охране окружающей среды Саратовской области в 2015 году. – Саратов, 2016. 226 с.
6. Галстян Г.А., Кочетков Н.В., Логашева Н.Б. Современные проблемы гигиены водных объектов и питьевого водоснабжения в Саратовской области // Бюллетень медицинских интернет-конференций. 2012. № 11. Т. 2. С. 916–917.
7. Веденеева Н.В. и др. Применение комбинированных фильтрующих загрузки с использованием наноструктурированных сорбентов для очистки поверхностных вод Саратовской области // Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2016. № 9 (105). С.18-22.
8. Нечаева О.В. и др. Комплексная оценка токсичности полимерного соединения, обладающего антимикробной активностью // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2016. Т. 16. № 2. С. 160-164.
9. Патент 2563390 Российская Федерация, МПК C02F 1/50; A61L 2/16; A01N 33/14, 2014. Способ приготовления бактерицида для обеззараживания воды / Веденеева Н.В., Тихомирова Е.И., Скиданов Е.В., Голец А.В., Заярский Д.А.; СГТУ имени Гагарина Ю.А. № 2014124788; заявл. 17.06.2014; опубл. 24.08.2015.
10. Скиданов Е.В. и др. Опыт реализации водной стратегии РФ по обеспечению питьевой водой сельского населения Заволжья Саратовской области // Тезисы докл. Междунар. конф. по вопросам водопользования и экологии в рамках участия РФ в БРИКС. – М, 2014. С. 35-37.
11. Tikhomirova E.I., Atamanova O.V., Plotnikova O.A., Podolsky A.L. Water treatment procedures and luminescent analysis of eco-toxicant content in aquatic environment: contemporary technologies // Environmental and Engineering aspects for Sustainable living: Abstracts das Internationale symposium. – Hannover: EWG, 2017. S. 43–44.
12. Совершенствование сорбционных методов очистки загрязненных природных и сточных вод: коллективная монография / Под ред. проф. Е.И. Тихомировой. – Саратов: Изд-во СГТУ, 2017. 154 с. ISBN 978-5-7433-3194-9

УДК 628.339; 537.868

¹Фазуллин Д.Д., канд. техн. наук,
¹Маврин Г.В., канд. хим. наук, доц.,
²Шайхиев И.Г., д-р. тех. наук, доц.
(1 - КФУ, г. Набережные Челны, Россия;
2 - КНИТУ, г. Казань, Россия)

РАЗДЕЛЕНИЕ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ ПТФЭ МЕМБРАНОЙ, ОБРАБОТАННОЙ СВЧ ИЗЛУЧЕНИЕМ В СРЕДЕ ВОЗДУХА

Для повышения эффективности разделения водонефтяных эмульсий методом микрофльтрации, провели модификацию тонкопленочных мембран из политетрафторэтилена (ПТФЭ) сверхвысокочастотным (СВЧ) излучением в дециметровом диапазоне волн в среде атмосферного воздуха. Найдено, что обработка СВЧ излучением приводит к незначительному уменьшению массы мембран и увеличению смачиваемости поверхности. Определено, что в результате обработки СВЧ излучением поверхности мембран, увеличивается удельная производительность и степень разделения модельной водонефтяной эмульсии на 15 % по сравнению с исходной мембраной, а размер отсекаемых частиц нефти уменьшается от 118 до 36 нм.

Ключевые слова: эмульсия «нефть в воде», сточные воды, микрофльтрация, ПТФЭ мембрана, размер частиц, дзета-потенциал, сверхвысокочастотное излучение, смачиваемость.

Для разделения эмульсии типа «нефть в воде» традиционно используют методы коагуляции, флотации, реагентного разложения, коалесценции, центробежные методы или совмещают несколько методов. Из-за низкой эффективности разделения эмульсий традиционными методами часто применяют мембранные методы, в основном микрофльтрацию и ультрафльтрацию, обладающие высокой разделяющей способностью [1-2]. При разделении нефтяных эмульсий, моющих растворов, смазочно-охлаждающих жидкостей мембраны должны обладать стойкостью к органическим растворителям, к щелочной реакции среды (рН = 8-10) и к высоким концентрациям механических примесей и нефтепродуктов.

Мембрана из политетрафторэтилена (ПТФЭ) по своей химической стойкости превосходит все известные синтетические материалы и некоторые благородные металлы. Не разрушается под влиянием щелочей и кислот. Из-за низкого поверхностного натяжения и адгезии не смачивается ни водой, ни углеводородами. Поэтому у ПТФЭ мембран низкая удельная производительность и степень разделения эмульсий.

Для повышения эффективности разделения нефтяных эмульсий необходимо увеличить смачиваемость поверхности мембраны водной фазой.

По литературным данным травление поверхности мембраны с помощью низкотемпературной плазмы или сверхвысокочастотным (СВЧ) излучением 2450 МГц, приводит к уменьшению массы полимера и образованию летучих компонентов. Также происходит окисление поверхностного слоя полимеров в плазме воздуха и кислорода, что приводит к гидрофилизации за счет образования полярных кислородсодержащих групп, существенно изменяющих энергетические свойства поверхности. Возникновение полярных групп под действием плазмы возможно и за счет разрыва связей в специфической структуре полимера, а также путем включения в его состав характерных групп или атомов из газовой фазы плазмы [3-4].

В работе [5] проводили модификацию полиэфирсульфоновых (ПЭС) мембран плазмой в среде аргона с последующей прививкой полиакриловой кислоты (ПАА) в паровой фазе. В результате обработки мембрана становится гидрофильной, модифицированные мембраны менее восприимчивы к обрастанию поверхности и пор, чем немодифицированные мембраны. Также повышается удельная производительность мембран. Кроме того, модифицированные мембраны легче очищаются.

Сообщается [6] о цеолитных мембранах NaA с высокой проницаемостью, синтезированных методом микроволнового нагрева. Такие мембраны обладают высокой проницаемостью, чем мембраны, полученные в стандартных условиях.

Краевой угол смачивания для исходной пленки ПТФЭ составляет 111° , а после обработки плазмой в диапазоне СВЧ излучения в среде атмосферного воздуха - 85° [7]. Значения краевого угла смачивания для модифицированных полимеров зависят от природы газовой фазы и условий обработки в плазме.

Обработка тонкопленочных мембран СВЧ излучением приводит к изменению адгезионных свойств поверхности. Поэтому в работе предлагается повысить эффективность разделения водонефтяных эмульсий модифицированием поверхности ПТФЭ мембраны СВЧ излучением в дециметровом диапазоне волн в среде атмосферного воздуха с помощью микроволновой системы пробоподготовки МС-6. При обработке установлены следующие параметры установки МС-6: мощность 1500 Вт, частота рабочего излучения - 2450 МГц, температура - 24°C , время обработки - от 10 до 60 мин.

Для мембранного разделения использовали модельную водонефтяную эмульсию, которую получили диспергированием нефти карбоно-

вых отложений в дистиллированной воде с добавлением додецилсульфата натрия.

В качестве исходной мембраны для модификации использовали микрофльтрационную полимерную мембрану из нейлона и ПТФЭ (производитель – “Phenex Filter Membranes”) со средним размером пор 0,45 мкм и диаметром 47 мм. На рисунке 1 представлены изображения поверхности мембран при увеличении 3000 раз, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа марки “Jeol JSM-6390 LA”. По данным рисунка 1 мембрана ПТФЭ представляет собой совокупность сплетенных нитей фторопласта длиной менее 2 мкм.

Размер частиц дисперсной фазы эмульсий типа «нефть в воде», определили методом динамического светорассеяния (DLS), а ζ -потенциал - методом светорассеяния с анализом фаз (PALS) с помощью анализатора марки «Nano Brook Omni».

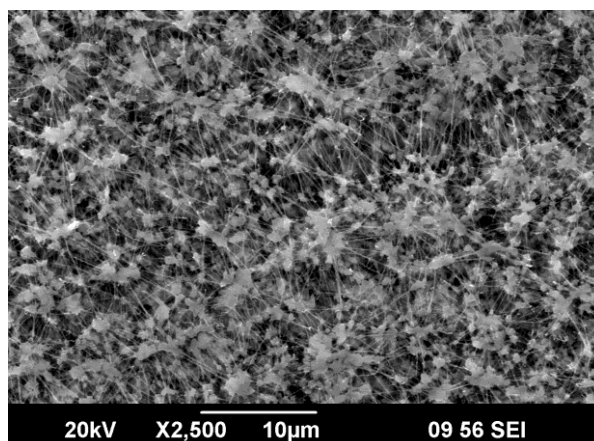


Рис. 1. Морфология поверхности исходной мембраны ПТФЭ при увеличении в 2500 раз.

В качестве основных показателей мембранного разделения эмульсии рассматривалась удельная производительность и степень разделения модельной нефтяной эмульсии, которая вычислялась как отношение содержания нефтепродуктов в эмульсии до и после разделения, определяемых с помощью концентромера марки «КН-3».

Для мембранного разделения в качестве модельной эмульсии использовалась 1 %-ная свежеприготовленной эмульсия типа «нефть в воде». В процессе разделения дистиллированной воды и эмульсий прилагалось рабочее давление 0,1 МПа, температура жидкости составляла 24°C.

Для определения влияния СВЧ излучения на мембраны, с помощью аналитических весов с точностью 0,00001 г. определили изменение массы мембран после обработки СВЧ излучением. В результате обработки мембран СВЧ излучением в среде атмосферного воздуха масса мембран уменьшается незначительно. При увеличении времени обработки мембран из ПТФЭ наблюдается уменьшение массы мембран от 0,04 мг до 1,7 мг (на 2,2 % от исходной массы).

Исходная мембрана из ПТФЭ гидрофобна. Для выявления изменения данных параметров в результате воздействия СВЧ излучения, определили влагоемкость исходных и модифицированных мембран с помощью анализатора влажности марки А&МД. После обработки мембраны в течении 60 минут наблюдается увеличение влагоемкости от 0,6 % до 5,3 %. Следовательно, СВЧ излучение влияет и на смачиваемость поверхности мембран в сторону гидрофильности.

Модифицированные мембраны использовали для разделения нефтяной модельной эмульсии типа «нефть в воде» с содержанием нефтепродуктов 161,5 мг/дм³.

У исходных и модифицированных мембран из ПТФЭ определялись удельная производительность по дистиллированной воде и по модельной нефтяной (табл. 1).

Таблица 1

Удельная производительность мембран

Наименование мембраны	Время СВЧ обработки, мин	Удельная производительность мембран, дм ³ /м ² ·час	
		по дистиллированной воде	модельная эмульсия
ПТФЭ	-	2943	1549
	10	3111	1825
	30	3244	2164
	60	3404	2386

Обработка СВЧ излучением ПТФЭ мембраны приводит к увеличению удельной производительности мембран. Данное обстоятельство связано, видимо с увеличением смачиваемости поверхности мембран. Максимальная производительность исходной и динамических мембран наблюдается при пропускании дистиллированной воды. Для восстановления исходной производительности мембран после фильтрации эмульсии объемом 500 см³, проводилась мойка мембран обратной промывкой с помощью 5 % -ного раствора додецилсульфата натрия и с последующей промывкой дистиллированной водой.

Результаты разделения модельной эмульсии исходной и обработанными СВЧ излучением мембранами от НП представлены в табл. 2.

Таблица 2

Степень разделения модельной нефтяной эмульсии

Мембрана	Время СВЧ обработки, мин	Концентрация нефтепродуктов, мг/дм ³		Степень очистки, %
		исходная	после очистки	
ПТФЭ	-	161,5	51,6	68,0
	10		29,5	81,7
	30		27,2	83,2
	60		27,0	83,3

По данным табл. 2, после обработки ПТФЭ мембраны СВЧ излучением, степень удаления НП из модельной нефтяной эмульсии увеличилось на 15,3 %.

На рис. 2 и в табл. 3 представлен график распределения размера частиц дисперсной фазы модельной нефтяной эмульсии и его фильтратов исходной и обработанными мембранами.

Таблица 3

Размер частиц и ζ -потенциал дисперсной фазы эмульсии и фильтратов эмульсии

Эмульсия	Размер частиц, нм	ζ -потенциал, мВ
Модельная нефтяная эмульсия	158 – 228; 684 – 986	-95,7
Фильтрат ПТФЭ	118–179; 630–957	-62,7
Фильтрат ПТФЭ СВЧ (10 мин)	132–191; 571–822	-51,8
Фильтрат ПТФЭ СВЧ (30 мин)	115–173; 387–708	-32,5
Фильтрат ПТФЭ СВЧ (60 мин)	36,1–51,3; 334–581	-18,1

По данным рис. 2 исходная эмульсия является полидисперсной системой с размерами частиц от 158 до 986 нм. По значению ζ -потенциала эмульсия является стабильной дисперсной системой.

Степень разделения модельной эмульсии ПТФЭ мембраной составляет 68 %, при котором полностью отсекаются частицы с размером от 957 нм и более. После обработки мембраны СВЧ излучением, размер отсекаемых частиц уменьшается и увеличивается степень разделения.

Так, при разделении эмульсии с мембраной ПТФЭ, обработанной в течении 10 минут, полностью отсекаются частицы с размером от 822 нм, а при обработке в течении 60 минут полностью отсекаются частицы с размерами от 581 нм.

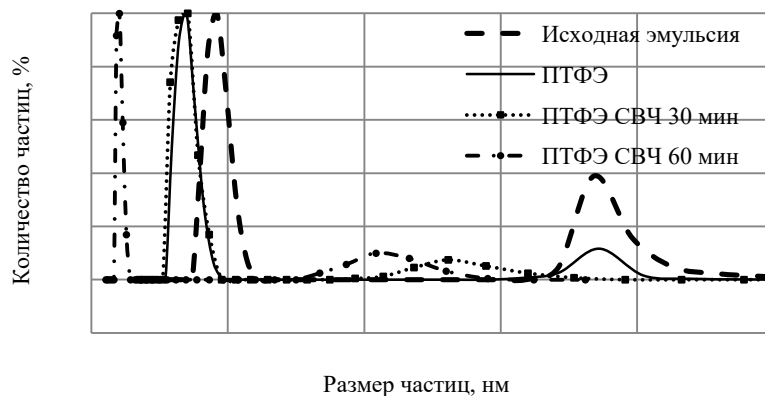


Рис. 2. График распределения размера частиц дисперсной фазы эмульсии и его фильтратов исходной и обработанными ПТФЭ мембранами.

Обработка тонкопленочных микрофильтрационных мембран СВЧ излучением улучшает эффективность разделения нефтяной эмульсии, а именно приводит к увеличению смачиваемости поверхности мембран и удельной производительности мембран. Также увеличивается степень разделения нефтяной эмульсии. Модифицированные мембраны следует использовать для доочистки нефтяных эмульсий, предварительно очищенных стандартными методами, например отстаиванием, коалесценцией, флотацией или коагуляцией.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Казанского (Приволжского) федерального университета.

Библиографический список

1. Nandi B.K., Das B., Uppaluri R. and Purkait M. K. Preparation and characterization of inexpensive submicron range inorganic microfiltration membranes. Membrane Water Treatment. 2010. Vol. 1 No. 2. P. 121-137.
2. Fazullin D.D., Mavrin G.V., Shaikhiev I.G., Fedotova A.V., Dryakhlov V.O., Nizameyev I.R. Purification of wastewater, containing petroleum products, using polysulfonamide membranes, treated with high-frequency plasma in argon and nitrogen. J. Fundam. Appl. Sci. 2017, 9 (1S), P. 1569-1580.
3. Красовский А.М., Толстопятов Е.М. Получение тонких пленок распылением полимеров в вакууме. Минск: Наука и техника. 1989. 181 с.
4. Hirotsu T., Ohnishi S. Surface Modification of Some Fluorine Polymer Films by Glow Discharges. Journal of Adhesion. 1980. V.11. P. 57-113.