

УДК 628.339; 537.868

Д. Д. Фазуллин, А. М. Гимадиева, Г. В. Маврин,
И. Г. Шайхиев

ОБРАБОТКА МИКРОФИЛЬТРАЦИОННОЙ МЕМБРАНЫ ИЗ АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Ключевые слова: эмульсия, микрофльтрация, ацетат целлюлозы, нефтепродукты, сверхвысокочастотное излучение.

Для повышения степени разделения модельной нефтяной эмульсии с размерами частиц от 158 до 986 нм провели модификацию мембраны путем обработки сверхвысокочастотным излучением в дециметровом диапазоне волн мощностью 1500 Вт, частотой рабочего излучения 2450 МГц, при температуре 24° С, времени обработки от 10 до 60 мин в среде атмосферного воздуха. В результате обработки мембран СВЧ излучением происходит уменьшение массы мембраны до 0,8 %. Выявлено снижение влагоемкости после обработки СВЧ излучением в зависимости от времени. Определено, что в результате обработки СВЧ излучением мембран удельная производительность по воде и модельной водонефтягой эмульсии увеличивается, Степень разделения модельной эмульсии мембранами после СВЧ обработки снижается до 2,2 % по сравнению с исходной мембраной.

Keywords: emulsion, microfiltration, cellulose acetate, petroleum products, ultrahigh-frequency radiation.

To improve the degree of separation of model oil emulsion with particle sizes from 158 to 986 nm, the membrane was modified by treatment with microwave radiation in the decimeter wave band with a power of 1500 W, a working radiation frequency of 2,450 MHz, at a temperature of 24 ° C, a processing time of 10 to 60 minutes in environment of atmospheric air. As a result of the treatment of membranes by microwave radiation, the membrane weight decreases to 0.8%. A decrease in the moisture capacity after treatment with microwave radiation as a function of time has been revealed. It is determined that as a result of microwave treatment by radiation from membranes, the specific productivity increases, and the productivity increases with the separation of the emulsion. The degree of separation of model emulsion by membranes after microwave treatment is reduced to 2.2 % in comparison with the initial membrane.

Введение

В процессах приема, хранения и подготовки нефти к переработке на нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих предприятиях образуются значительные объемы нефтесодержащих стоков, которые являются не только источником загрязнения окружающей среды, но и ценным углеводородным сырьем [1]. Длительное хранение нефти с водой, контакт с кислородом воздуха, наличие твердых частиц, гидрофобизированных асфальтосмолистыми и парафиновыми веществами, способствует образованию таких стоков, как «промежуточные слои», представляющие собой очень устойчивые нефтяные эмульсии [2].

Стандартные методы очистки, такие как отстаивание, флотация, фильтрация не приводят к полному удалению нефтепродуктов из водной фазы, могут лишь использоваться в стадии предварительной очистки. А для эффективного удаления нефтепродуктов часто используют мембранные методы, в частности для разделения эмульсий применяют микрофльтрацию и ультрафльтрацию [3-7]. Преимуществами мембранного разделения являются высокая степень разделения, низкое энергопотребление, отсутствие необходимости в агрессивных реагентах, простота оборудования. Так же у мембранных методов разделения есть недостатки. Основной недостаток - это низкая удельная производительность и явление концентрационной поляризации, результатом которого является снижение производительности мембран и повышение рабочего давления, закупоривание пор мембраны, что в последующем

может привести к разрушению поверхностного слоя мембраны. Для возвращения технологических характеристик в реальных условиях проводят периодическую промывку поверхности мембран моющими растворами, а также предварительную очистку эмульсии от более крупных частиц различными методами.

Также для повышения степени разделения эмульсий и удельной производительности мембран проводят химическую или физическую модификацию последних. Химическая модификация [8-10] представляет собой обработку поверхности мембран различными реагентами, нанесением на подложку нового рабочего слоя, придание поверхности мембран гидрофильности или гидрофобных свойств, изменения заряда поверхности мембран, получение композиционных мембран.

Физическая модификация мембран предусматривает воздействие на поверхность последних электромагнитных волн, плазмы; ультразвуковую, термическую, радиационную и другие виды обработки [11-18].

Цель настоящей работы заключалась в повышении эффективности мембранного разделения нефтяной эмульсии путем обработки поверхности мембраны сверхвысокочастотным излучением в дециметровом диапазоне волн в среде атмосферного воздуха.

Экспериментальная часть

Для повышения производительности и степени разделения нефтяных эмульсий проведена модификация тонкопленочных

микрофильтрационных мембран из ацетата целлюлозы сверхвысокочастотным излучением (СВЧ) в дециметровом диапазоне волн с помощью лабораторной установки микроволновой системы пробоподготовки марки «МС-6». Обработка мембран осуществлялась при следующих параметрах установки МС-6: мощность - 1500 Вт, частота рабочего излучения - 2450 МГц, температура -24 °С, время обработки - от 10 до 60 мин.

В качестве исходной мембраны для модификации использовались тонкопленочные микрофильтрационные полимерные мембраны из ацетата целлюлозы марки «МФА-МА № 9», с общей пористостью 78-85 %, с размером пор 0,2 мкм, диаметром 3,5 см и площадью 9,61 см².

На рисунке 1 приведено изображение поверхности мембран при увеличении 2000 раз, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа.

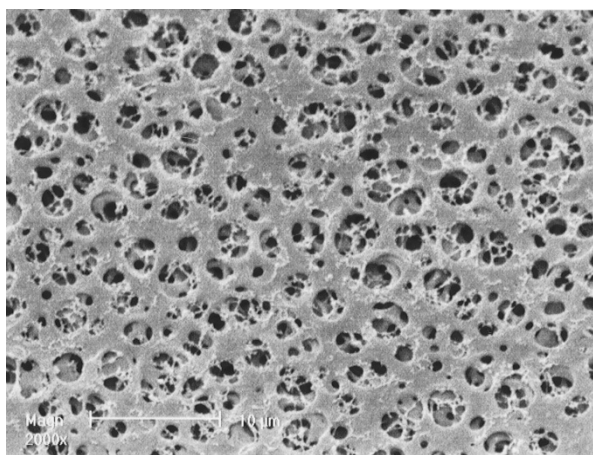


Рис. 1 - Морфология поверхности мембраны из ацетата целлюлозы при увеличении в 2000 раз [19]

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

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

Удельную производительность мембран определяли путем фильтрации 1 дм³ дистиллированной воды за определенное время в пересчете на 1 м² и за 1 час. Так же определялось удельная производительность по нефтяной модельной эмульсии с концентрацией нефтепродуктов 161,5 мг/дм³. Для приготовления эмульсии применялась нефть карбонового отложений, добытая НГДУ «Ленингорскнефть», с показателями, приведенными в таблице 1.

Таблица 1 – Физико-химические показатели нефти карбонового отложений

	Наименование показателя	Значение
1	Плотность нефти при 20°С, кг/м ³	882
2	Массовая доля воды, %	0,09
3	Массовая доля механических примесей, %	0,009
4	Массовая доля серы, %	3,49
5	Массовая доля асфальтенов, %	4,89
6	Массовая доля парафинов, %	2,59
7	Массовая доля силикатных смол, %	20,41
8	Динамическая вязкость при 20 °С, мПа·с	19,0

Результаты и обсуждение

На рисунке 2 представлен график распределения размера частиц дисперсной фазы модельной нефтяной эмульсии.

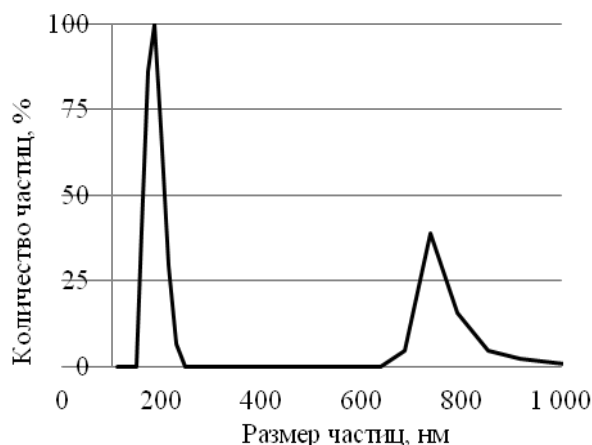


Рис. 2 - График распределения размеров частиц дисперсной фазы эмульсии.

По данным рисунка 2, исходная эмульсия является полидисперсной системой с размерами частиц от 158 до 986 нм.

С помощью аналитических весов с точностью 0,00001 г. определялось изменение массы мембран после обработки СВЧ излучением. Полученные данные представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Изменение массы мембраны марки МФА-МА №9 после СВЧ обработки в среде воздуха

№	Время обработки и, мин	Масса мембраны, г		Изменение массы мембраны Δ, мг
		до	после	
1	10	0,06113	0,06111	0,13
2	30	0,06105	0,06093	0,20
3	60	0,06124	0,06053	0,52

По данным, приведенным в таблице 2, следует, что в результате обработки мембран СВЧ излучением в среде атмосферного воздуха масса мембран уменьшается незначительно. Масса

мембран с увеличением времени обработки до 60 мин уменьшается на 0,52 мг, что составляет 0,8 % от исходной массы.

Исходная мембрана из ацетата целлюлозы является гидрофильной. Для выявления изменения данных параметров в результате воздействия СВЧ излучения, определялась влагоемкость исходных и модифицированных образцов мембран с помощью анализатора влажности марки «A&MD». Результаты по влагоемкости представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Изменение влагоемкости мембраны МФА-МА № 9 после СВЧ обработки в среде воздуха

№	Время обработки, мин	Влагоемкость, %	
		до	после
1	10	83,3	77,2
2	30		72,5
3	60		69,1

Из приведенных результатов исследований следует, что с увеличением времени обработки СВЧ излучением влагоемкость мембраны из ацетата целлюлозы снижается с исходных 83,3 % до 69,1 % при максимальном в эксперименте времени обработки. Следовательно, СВЧ излучение влияет и на смачиваемость поверхности мембран в сторону гидрофобности.

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

У исходных и модифицированных мембран определялись удельная производительность по дистиллированной воде и по модельной нефтяной эмульсии (таблица 4).

Таблица 4 – Удельная производительность мембран

Наименование мембраны	Время СВЧ обработки, мин	Удельная производительность мембран, дм ³ /м ² ·час	
		по дистиллированной воде	по модельной эмульсии
МФА-МА №9	-	5868	1541
	10	5956	1756
	30	6140	2024
	60	6310	2490

После обработки исходной мембраны СВЧ излучением, происходит увеличение удельной производительности на 7,5 % по дистиллированной воде, причем, с увеличением времени обработки производительность мембраны увеличивается. Данное обстоятельство связано с увеличением размера пор мембран. Удельная производительность по модельной эмульсии после обработки увеличилось на 61 %, что, по всей видимости, связано не только с увеличением размера пор

мембран, но и с уменьшением смачиваемости поверхности мембраны.

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. 5.

Таблица 5 – Степень разделения модельной нефтяной эмульсии

Наименование мембраны	Время СВЧ обработки, мин	Концентрация нефтепродуктов, мг/дм ³		Степень очистки, %
		исходная	после очистки	
МФА-МА №9	-	161,5	1,9	98,8
	10		3,5	97,8
	30		4,8	97,0
	60		5,5	96,6

По данным таблицы 5, очевидно, что степень удаления НП из эмульсии с помощью исходной мембраной из ацетата целлюлозы выше, чем при разделении с использованием мембран, обработанных СВЧ излучением; с увеличением времени обработки степень очистки снижается, но остается на достаточно высоком уровне. Проведенными расчетами определено, что после обработки ацетатцеллюлозной мембраны степень удаления НП из модельной нефтяной эмульсии уменьшается на 2,2 %, при СВЧ обработке поверхности мембраны в течение 60 минут.

Выводы

1. Для повышения производительности и степени разделения нефтяных эмульсий провели модификацию тонкопленочных микрофильтрационных мембран из ацетата целлюлозы сверхвысокочастотным излучением в дециметровом диапазоне волн.
2. В результате обработки мембран СВЧ излучением происходит уменьшение массы мембраны до 0,8%.
3. Выявлено снижение влагоемкости после обработки СВЧ излучением в зависимости от времени.
4. Определено, что в результате обработки СВЧ излучением мембран увеличивается удельная производительность.
5. Степень разделения модельной эмульсии мембранами после СВЧ обработки снижается на 2,2 %.

Заключение

Обработка мембраны из ацетата целлюлозы СВЧ излучением в дециметровом диапазоне волн приводит к увеличению удельной

производительности мембран в 1,6 раза и незначительному снижению степени разделения модельной нефтяной эмульсии с 98,8 % до 96,6 %. Обработка мембран из ацетата целлюлозы СВЧ излучением повышает эффективность разделения нефтяных эмульсий с размерами частиц от 158 до 986 нм.

Благодарность

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

Литература

1. Ю.В. Антипин, М.Д. Валеев, А.Ш. Сыртланов, *Предотвращение осложнений при добыче обводненной нефти*, Башк. кн. изд-во, Уфа, 1987. 168 с.
2. Г.Н. Позднышев, *Стабилизация и разрушение эмульсий*, Недра, М., 1982. 222 с.
3. Д.Д. Фазуллин, Г.В. Маврин, И.Г. Шайхиев, А.Ф. Зиганшин, *Вестник технологического университета*, **20**, 4, 127-129 (2017).
4. Д.Д. Фазуллин, Г.В. Маврин, Р.Г. Мелконян, *Вектор науки Тольяттинского государственного университет*, 4 (22), 122-125 (2012).
5. Л.Е. Копылова, А.О. Каширин, А.А. Свитцов, *Мембраны и мембранные технологии*, **3**, 4, 277 (2013).
6. Д.Д. Фазуллин, Г.В. Маврин, И.Г. Шайхиев, *Вестник технологического университета*, **19**, 10, 154-158 (2016).
7. М.А. Яблокова, В.В. Бугров, Р.А. Хасаев, *Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета)*, 25 (51), 62-67 (2014).
8. А.Б. Шиповская, Н.В. Евсеева, Г.Н. Тимофеева, *Журнал прикладной химии*, **76**, 9, 1553-1557 (2003).
9. D.D. Fazullin, G.V. Mavrin, I.G. Shaikhiev, E.A. Naritona, *Petroleum Chemistry*, **56**, 5, 454-458 (2016).
10. К.А. Тимакова, А.В. Тарасов, Ю.А. Федотов, С.А. Лепешин, Ю.Т. Панов, *Мембраны и мембранные технологии*, **2**, 2, 74 (2012).
11. Л.И. Кравец, С.Н. Дмитриев, А.Б. Гильман, *Химия высоких энергий*, **43**, 3, 227-234 (2009).
12. В.О. Дряхлов, И.Г. Шайхиев, Б.С. Бонев, И.Ш. Абдуллин, А.М. Гумеров, *Вестник Казанского технологического университета*, 16, 3, 148-150 (2013).
13. В.О. Дряхлов, И.Г. Шайхиев, И.Ш. Абдуллин, Б.С. Бонев, А.В. Федотова, *Вода: химия и экология*, 2, 25-30 (2015).
14. В.О. Дряхлов, И.Г. Шайхиев, И.Ш. Абдуллин, Р.Г. Ибрагимов, Р.Т. Батыршин, *Вестник Казанского технологического университета*, 11, 43-48 (2010).
15. V.O. Dryakhlov, M.Y. Nikitina, I.G. Shaikhiev, M.F. Galikhanov., T.I. Shaikhiev, B.S. Bonev, *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, **51**, 4, 406-411 (2015).
16. В.О. Дряхлов, М.Ю. Никитина, Т.И. Шайхиев, М.Ф. Галиханов, И.Г. Шайхиев, *Вода: химия и экология*, 11 (77), 98-102 (2014).
17. Г.Ш. Сафина, В.О. Дряхлов, М.Ф. Галиханов, Т.И. Шайхиев, С.В. Фридланд, *Вестник Казанского технологического университета*, **18**, 14, 229-231 (2015).
18. V. Dryakhalov, T. Shaikhiev, I. Shaikhiev, I. Zagidullina, B. Bonev, V. Nenov, *Bulgarian Chemical Communications*, **47**, 3, 109-114 (2015).
19. SUC1234225N: 0.8 UM Cellulose Acetate Membrane Filter by Sartorius [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.healthproductsexpress.com/SUC1234225N-08-UM-Cellulose-Acetate-Membrane-Filter-by-Sartorius.html> (дата обращения: 05.01.2018 г.)

© Д. Д. Фазуллин – к.т.н., доцент кафедры Химии и экологии Казанского Федерального Университета, dendr3@yandex.ru; А. М. Гимадиева – студент кафедры Химии и экологии Казанского Федерального Университета; Г. В. Маврин – к.х.н., зав. кафедрой Химии и экологии Казанского Федерального Университета, mavrin-g@rambler.ru; И. Г. Шайхиев – д.т.н., зав. кафедрой Инженерной экологии Казанского национального исследовательского технологического университета, ildars@inbox.ru.

© D. D. Fazullin – Ph.D., associate professor of Department of Chemistry and ecology of Kazan Federal University, dendr3@yandex.ru; A.M. Gimadieva – student of the Department of Chemistry and Ecology of Kazan Federal University; G. V. Mavrin – Ph. D, head of Department of Chemistry and ecology of Kazan Federal University, mavrin-g@rambler.ru; I. G. Shaikhiev – Ph. D., head of Department of environmental Engineering of Kazan National Research Technological University, ildars@inbox.ru.