

5. Железо [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.cnsbh.ru/AKDiL/0033a/base/k0090006.shtm>, свободный.
6. Орлов Д.В., Альтернативный флокулянт из отходов злаковых культур для очистки вод от ионов железа / Орлов Д.В., Степанова С.В. // Сборник научных трудов молодых ученых, аспирантов, студентов и специалистов по итогам IX Молодежной экологической конференции «Северная Пальмира», 22-23 ноября 2018 г., Санкт-Петербург. – НИЦЭБ РАН, 2018. – С. 113-117.
7. Орлов Д.В., Степанова С.В. Очистка сточных вод химического производства от ионов железа (II) альтернативным реагентом, полученным из плодовых оболочек зерен ячменя / Орлов Д.В., Степанова С.В. // Инновационные подходы в решении современных проблем рационального использования природных ресурсов и охраны окружающей среды: сб. докл. Международ. науч.-техн. конф., Алушта, 3–7 июня, 2019 г. – Белгород: Изд-во БГТУ. - 2019. - Ч.1. – С. 294-297
8. Штриплинг Л.О., Основы очистки сточных вод и переработки твердых отходов: Учебное пособие./ Штриплинг Л.О., Туренко Ф.П. – Омск: Изд-во ОмГТУ, 2005. – 192 с.
9. Зверев А.А., Статистические методы в биологии: учебно-методическое пособие./ Зверев А.А., Зефирова Т.Л. – Казань: КФУ, 2013. – 42 с.
10. ГОСТ 33061-2014 Методы испытаний химической продукции, представляющей опасность для окружающей среды. Наземные растения: тест на всхожесть семян и развитие проростков. М.: Стандартинформ, 2015. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200115879>, свободный.

УДК 628.33

Федотова А.В., канд. техн. наук,  
Шайхиев И.Г., д-р техн. наук, доц.,  
Дряхлов В.О., канд. техн. наук, доц.  
(КНИТУ, г. Казань, Россия)

### ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ ЭМУЛЬГИРОВАННЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ ПЛАЗМООБРАБОТАННЫМИ ПОЛИМЕРНЫМИ МЕМБРАНАМИ

*Исследована возможность интенсификации разделения модельной водомасляной эмульсии на основе масла марки «И-20А», с использованием полисульфонамидных ультрафильтрационных мембран, обработанных высокочастотной емкостной плазмой пониженного давления. Определены параметры плазмообработки, при которых достигаются наибольшие значения эффективности разделения эмульсии.*

*Ключевые слова: нефтепродукты, мембрана, фильтр-элемент, плазма, обработка, интенсификация, водомасляная эмульсия, разделение, химическое потребление кислорода.*

Источники поступления нефтепродуктов (НП) в природные водоёмы столь обширны и разнообразны, что повсеместное их загрязнение соответствующими углеводородами (УВ) является закономерным последствием. Отходы НП образуются в процессах переработки нефти, применении НП в технологических циклах, а также вследствие неплотного и негерметичного соединения основных узлов аппаратов и трубопроводов, износа оборудования и несоблюдения регламента эксплуатации, аварийных или несанкционированных выбросах, сбросах и отвалах. Однако, независимо от источника образования, рассматриваемые поллютанты должны быть локализованы и утилизированы до нормативных значений.

Вышеобозначенное обстоятельство обуславливается их угнетающим воздействием на живые объекты природы: отравление животных, подавление их жизнедеятельности, загрязнение поверхности тела и, как следствие, нарушение функциональности организмов. Например, мазут на перьях птиц лишает их возможности полёта, тем самым обрекая их на гибель. Предотвращение негативного воздействия НП на природу заключается в индивидуальном осознании, принятии и реагирования на явления загрязнения окружающей среды и нерационального использования её ресурсов.

Очистка воды от НП осуществляется с использованием методов отстаивания, деэмульгирования, флотации, адсорбции, мембран и биоокисления. Каждый из методов при надлежащей проработке технологического решения способен частично решить проблему утилизации рассматриваемых стоков. При наличии эмульгаторов ПАВ и прочих веществ рассматриваемые стоки образуют эмульсии УВ, разделение которых вызывает дополнительные сложности. Применение мембранных методов ультрафильтрации и обратного осмоса позволяет эффективно разделять водомасляные эмульсии, одновременно получая очищенную воду в виде фильтрата и концентрата НП, подлежащего дальнейшей рекуперации.

Для мембран характерно загрязнение (концентрационная поляризация) поверхности и пор компонентами разделяемой смеси. Снижение загрязняемости мембранных фильтр-элементов и интенсификация их работы – одно из основных направлений исследований в области мембранных технологий.

В качестве решения, на основании серии исследований [1-10], предложено обрабатывать полимерные мембраны плазмой, заряженные частицы которой, взаимодействуя с функциональной поверхностью фильтр-элементов способствуют её активации, изменяя массообменные характеристики в необходимом для решения задачи направлении.

Для очистки воды от НП апробируемые фильтр-элементы, выполненные из полиэфирсульфона (ПЭС), полиакрилонитрила (ПАН) и полисульфонамида (ПСА), обрабатывались высокочастотной низкотемпературной плазмой пониженного давления тлеющего разряда при напряжении  $U = 1,5-7,5$  кВ и времени  $\tau = 1,5-7$  мин в газовых средах, содержащих аргон, азот, воздух в различных пропорциях. В качестве разделяемой среды использована водомасляная эмульсия (ВМЭ) на основе масла марки «И-20А».

Лучшие результаты в виде значения показателя химического потребления кислорода (ХПК) ВМЭ до и после разделения исходными и плазмообработанными мембранами представлены в таблицах 1-3.

Таблица 1 – значения ХПК фильтратов, полученных при разделении ВМЭ 20% масла марки «И-20А» (2% ПАВ марки «Неонол АФ 9-6») плазмообработанными ПЭС мембранами с массой отсекаемых частиц 30 кДа.

Газовая среда	U, кВ	ХПК, мг О/дм <sup>3</sup>		
		Время плазмообработки, мин		
		1,5	4	7
Аргон азот	1,5	4920	3560	3500
	3,5	2165	5530	4450
Аргон воздух	5,5	4130	5815	3300
	7,5	5050	5425	2900
Исходная мембрана		8900		
Эмульсия		50550		

Таблица 2 – значения ХПК фильтратов, полученных при разделении ВМЭ 20% масла марки «И-20А» (2% ПАВ марки «Косинтол-242») плазмообработанными ПАН мембранами с массой отсекаемых частиц 10 кДа.

Газовая среда	U, кВ	ХПК, мг О/л		
		Время плазмообработки, мин		
		1,5	4	7
Аргон азот	1,5	3480	2970	2390
	3,5	3470	4260	4710
	5,5	4140	1950	2750
	7,5	2000	2470	2440
Исходная мембрана		5050		
Эмульсия		166550		

Данными таблицы 1 показано, что значения ХПК фильтратов, полученных с применением плазмообработанных в средах аргона и азота, аргона и воздуха ПЭС мембран с массой отсекаемых частиц 30 кДа ниже по сравнению с необработанными мембранами, соответственно, эффективность разделения ВМЭ выше. При этом,

максимально рассматриваемый параметр снижается с 8900 мгО/дм<sup>3</sup> до 2165 мгО/дм<sup>3</sup> (аргон азот, U = 3,5 кВ, τ = 1,5 мин).

Данными таблицы 2 показано снижение ХПК фильтратов с 5050 до 1950 мг О/ дм<sup>3</sup> в результате плазмообработки ПАН фильтр-элементов с массой отсекаемых частиц 10 кДа в среде аргона и азота при U = 5,5 кВ и τ = 4 мин. Таким образом, эффективность процесса разделения эмульсии вышеназванными мембранами увеличилась с 97% до 99%. По данным значений ХПК таблицы 3, наименьшее значение ХПК = 98 мг О/дм<sup>3</sup> выявлено при использовании ПСА мембраны с массой отсекаемых частиц 20 кДа, обработанной плазмой воздуха при U = 7,5 кВ и τ = 4 мин.

Таким образом, эффективность очистки от НП составила более 99%. Следует отметить, что полученный результат является лучшим среди всех газовых сред, а также лучшим среди всех апробированных мембран.

Таблица 3 – значения ХПК фильтратов, полученных при разделении ВМЭ 3% масла марки «И-20А» (0,3% ПАВ марки «Косинтол-242») плазмообработанными в среде воздуха ПСА мембранами с массой отсекаемых частиц 20 кДа

Газовая среда	U, кВ	ХПК, мг О/дм <sup>3</sup>		
		τ, мин		
		1,5	4	7
Воздух	1,5	1617	1590	334
	3,5	1858	1281	474
	5,5	882	807	454
	7,5	831	98	474
Исходная мембрана		2311		
Эмульсия		22750		

На основании проведенных исследований и полученной выборкой массива экспериментальных данных, часть которых приведена в настоящей работе, показана возможность интенсификации мембранного разделения водомасляных эмульсий с использованием плазмообработанных полимерных фильтр-элементов, способствующих меньшему поступлению УВ НП в окружающую среду, снижая антропогенную нагрузку на водные объекты.

#### Библиографический список

1. Шайхиев И.Г. Исследование разделения водомасляных эмульсий с помощью плазменно-модифицированных мембран / И.Г. Шайхиев, И.Ш. Абдуллин, В.О. Дряхлов, Р.Г. Ибрагимов, Р.Т. Батыршин // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. - № 11. – С. 43-48.

2. Дряхлов В.О. Интенсификация очистки водомасляных эмульсий плазменно-модифицированными полиакрилонитрильными мембранами / В.О. Дряхлов, И.Г. Шайхиев, Б.С. Бонев, И.Ш. Абдуллин, А.М. Гумеров // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. - № 3. – С. 148-150.
3. Dryakhlov V. Intensification of breaking of water-in-oil emulsions by membranes treated in the area of corona discharge or in the plasma flow / V. Dryakhlov, T. Shaikhiev, I. Zagidullina, I. Shaikhiev and ets. // Bulgarian Chemical Communications. – 2015. - V. 47, Special Issue B. – P. 109-115.
4. Федотова А.В. Влияние ВЧЕ плазмы пониженного давления на структуру полисульфонамидных мембран и их разделительные характеристики относительно водомасляной эмульсии / А.В. Федотова, В.О. Дряхлов, И.Г. Шайхиев, И.Ш. Абдуллин и др. // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.И. Шухова. – 2016. - № 5. – С. 167-173.
5. Дряхлов В.О. Очистка водомасляных эмульсий комбинированным методом с использованием мембранных и сорбционных технологий / В.О. Дряхлов, И.Г. Шайхиев, И.Ш. Абдуллин, А.В. Федотова // Экспозиция Нефть Газ. – 2015. - № 2. – С. 62-65.
6. Федотова А.В. Очистка эмульсионных сточных вод полисульфонамидными мембранами, обработанными в потоке плазмы пониженного давления / А.В. Федотова, И.Г. Шайхиев, В.О. Дряхлов, И.Ш. Абдуллин // Вестник технологического университета. - 2015. - Т. 18. - № 14. - С. 238-241.
7. Дряхлов В.О. Интенсификация разделения водомасляных эмульсий полиэфирсульфоновыми мембранами, обработанными коронным разрядом / В.О. Дряхлов, М.Ю. Никитина, И.Г. Шайхиев, М.Ф. Галиханов, Т.И. Шайхиев // Вода: Химия и экология. – 2014. - № 11. – С. 98-102.
8. Shaikhiev I.G. Enhanced purification of oil-in-water emulsions using polymer membranes treated in a dc corona-discharge field / I.G. Shaikhiev, M.F. Galikhanov, V. O. Dryakhlov, M.Yu. Alekseeva, T.I. Shaikhiev // Chemical and Petroleum Engineering. - 2016. - Vol. 52. - P. 352-356.
9. Свергузова С.В. Применение плазмообработанных мембран в процессе очистки сточных вод от эмульгированных нефтепродуктов: монография / С.В. Свергузова, А.В. Федотова, И.Г. Шайхиев. - Белгород, Казань: БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2019. – 115 с.
10. Дряхлов В.О. Экологические аспекты применения плазмообработанных полиакрилонитрильных мембран для разделения эмульсии нефтепродуктов: монография / В.О. Дряхлов, И.Г. Шайхиев, С.В. Свергузова. - Казань, Белгород, издательство БГТУ. - 2018. – 99 с.